

COURS BIOCHIMIE

EL5BCHAM

BIOCHIMIE STRUCTURALE I

PARTIE GLUCIDES

Introduction

I- Monosaccharides

- 1 - 2 familles de monosaccharides
- 2 - Les monosaccharides possèdent des centres asymétriques
- 3 - Les monosaccharides sont retrouvés sous forme cyclique
- 4 - Les disaccharides

II- Les polysaccharides

- 1 - Introduction
- 2 - Amidon et glycogène
- 3 - Cellulose et chitine



Introduction

Les glucides (appelés aussi saccharides du Grec *sakkharon* = sucre) servent : de molécules de réserve (amidon, glycogène), de fournisseurs d'énergie (organismes non photosynthétiques), de molécules de structure (plantes et arthropodes), etc...

Les glucides sont : des polyhydroxyaldéhydes ou des polyhydroxycétones

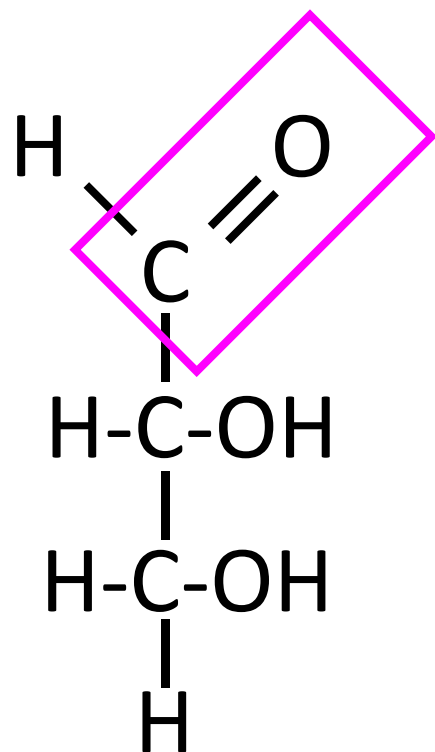
La formule chimique des glucides est en général $C_m(H_2O)_n$ d'où le nom d'hydrate de carbone.

Le squelette chimique des monosaccharides : chaîne carbonée non ramifiée dans laquelle tous les carbones sont liés par simples liaisons.

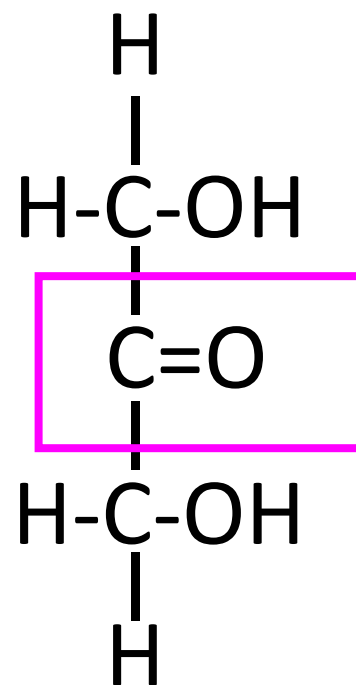
Un des carbones est lié par double liaison à un atome d'oxygène (groupe carbonyle). Les autres carbones portent des groupements hydroxyles.

Monosaccharides

2 familles de monosaccharides



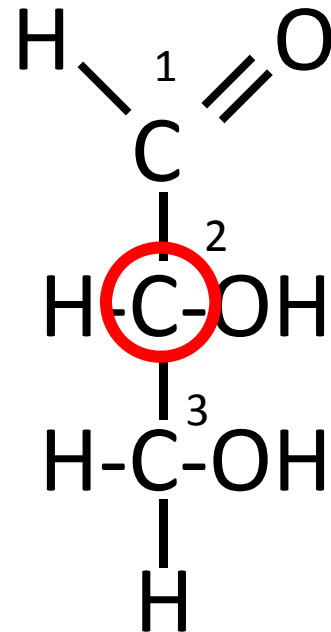
glycéraldéhyde
(aldose)



dihydroxyacétone
(cétose)

Monosaccharides

Présence de centres asymétriques



glycéraldéhyde
(aldose)

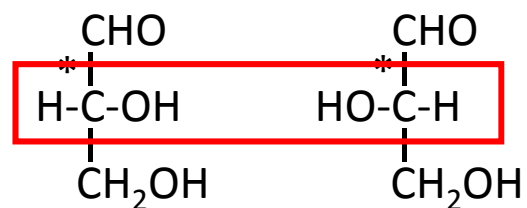
Cette molécule présente donc 2 isomères optiques ou énantiomères ou stéréoisomères.

2^1 isomères

Monosaccharides

Présence de centres asymétriques

Projections de Fisher



D-glycéraldéhyde

L-glycéraldéhyde

liaison horizontale



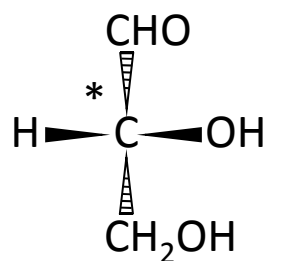
au dessus du plan
de la feuille

liaison verticale

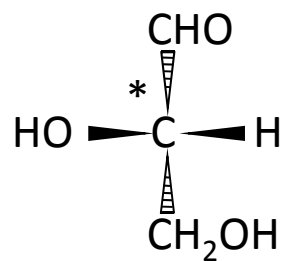


au dessous du plan
de la feuille

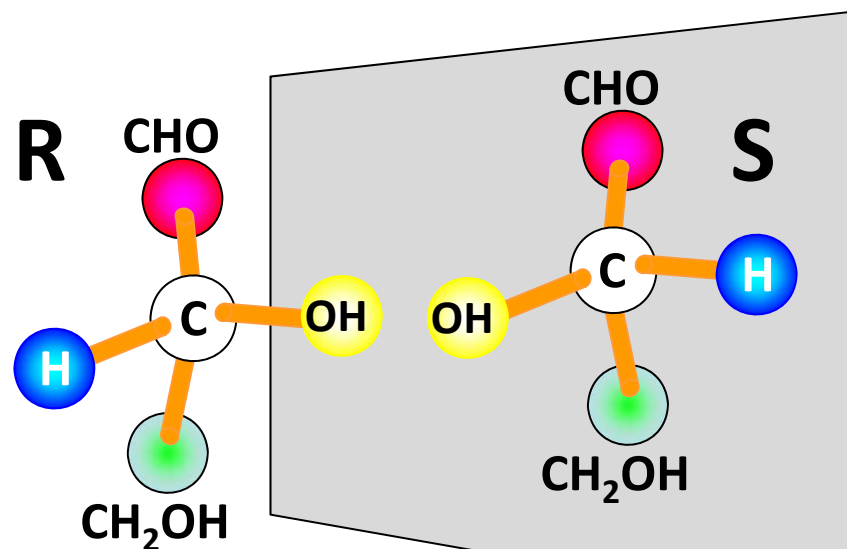
Formules en perspective



D-glycéraldéhyde

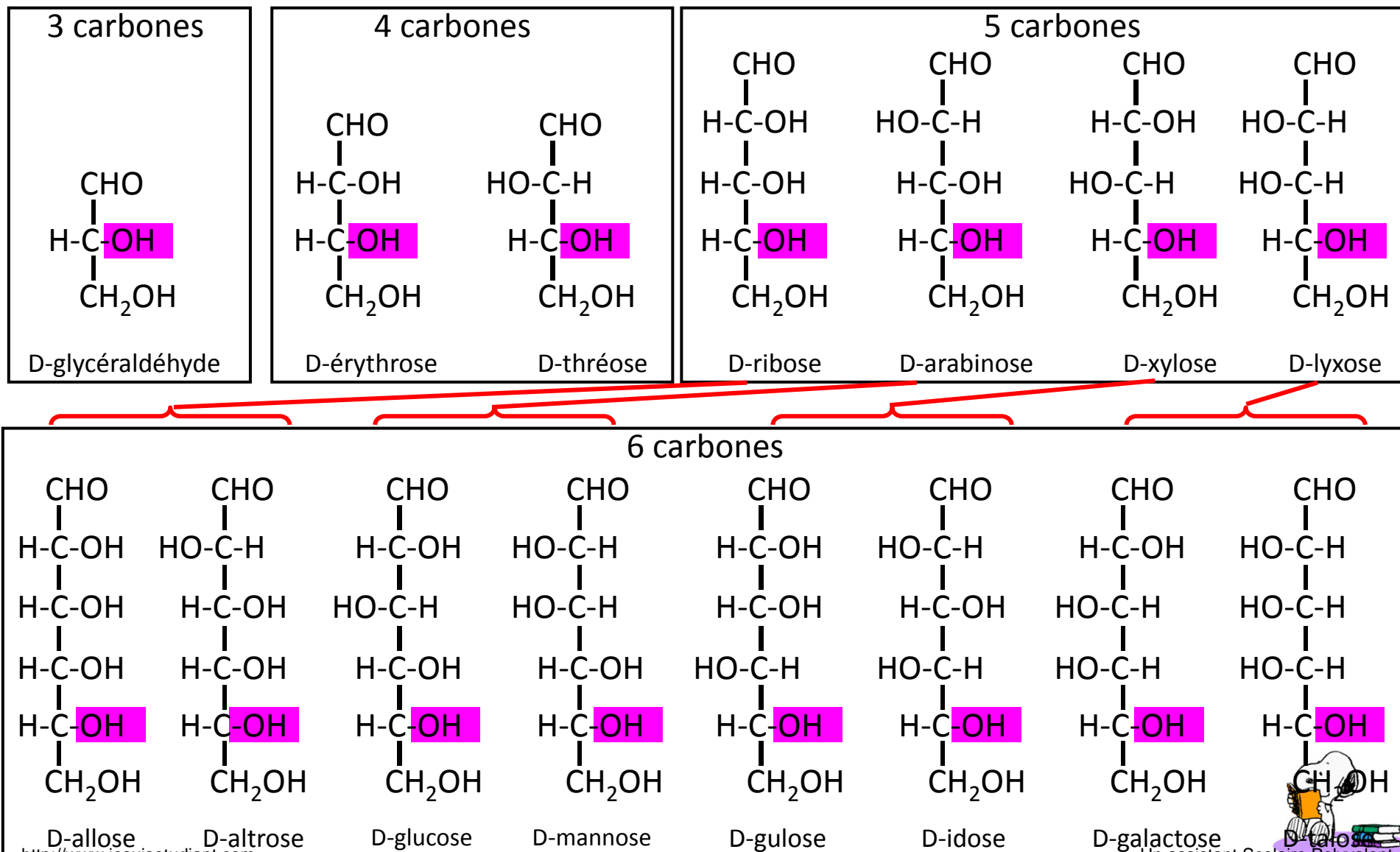


L-glycéraldéhyde



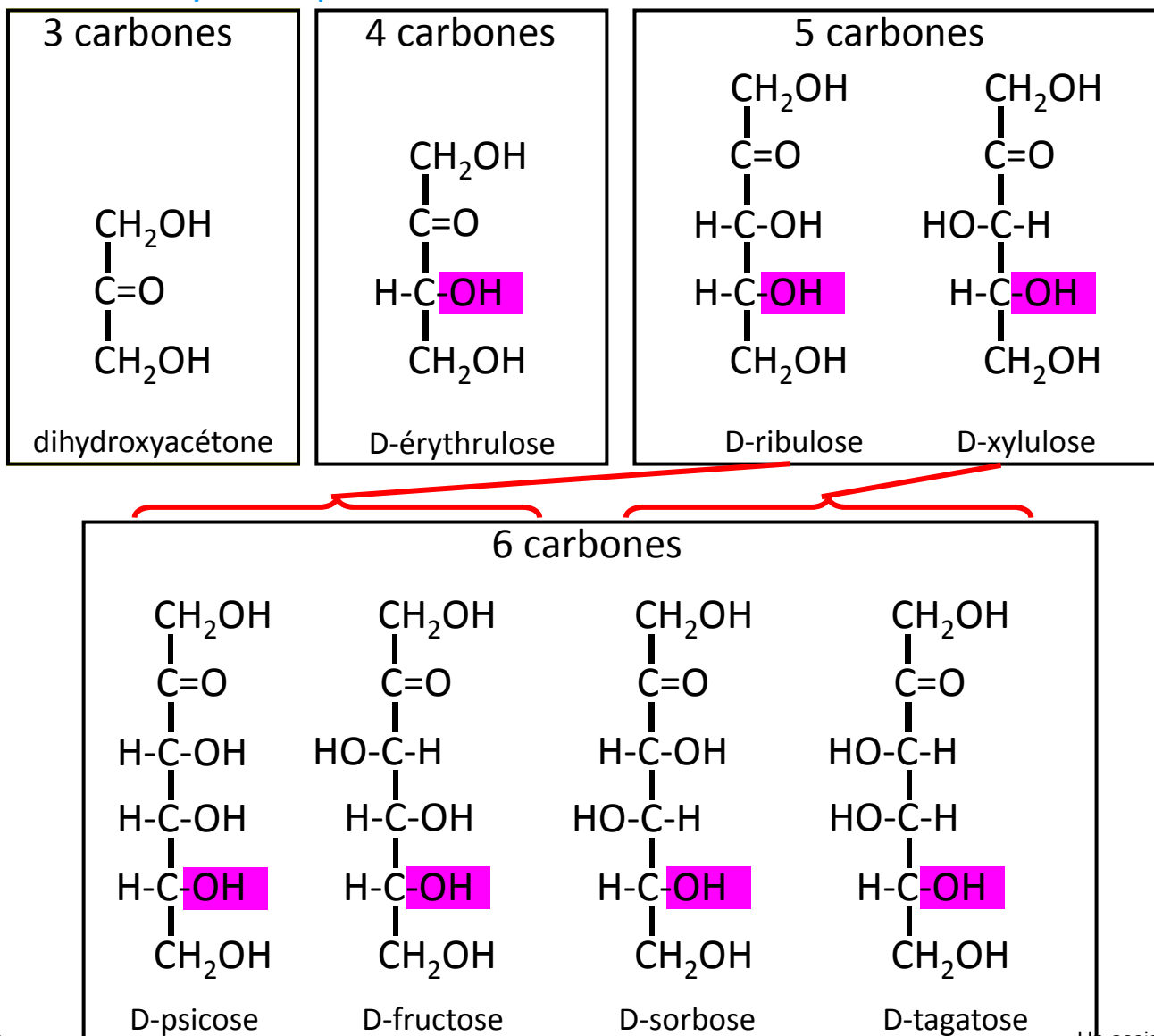
Monosaccharides

Présence de centres asymétriques



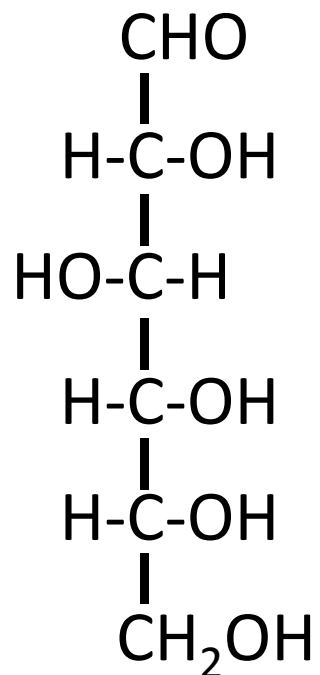
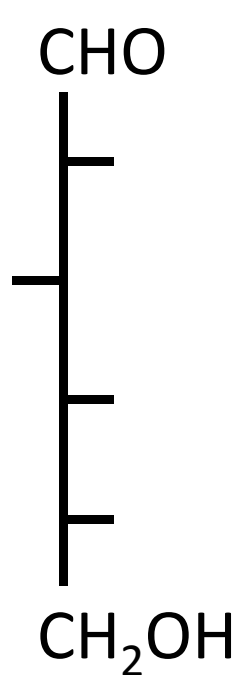
Monosaccharides

Présence de centres asymétriques

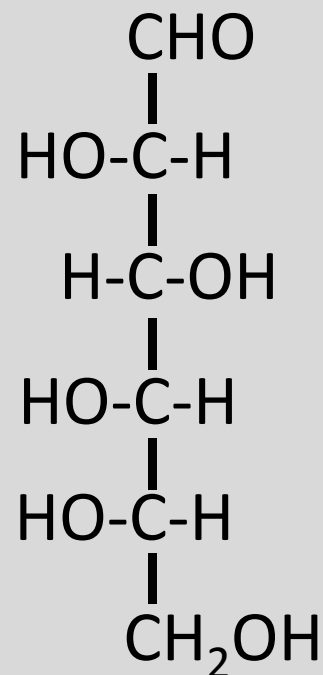


Monosaccharides

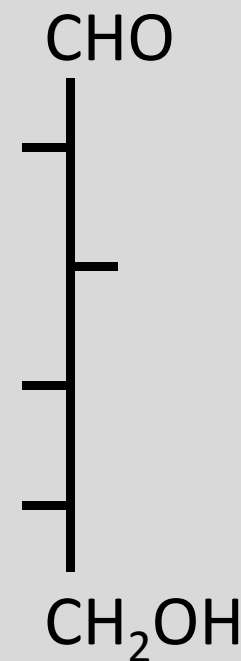
Présence de centres asymétriques



D-glucose



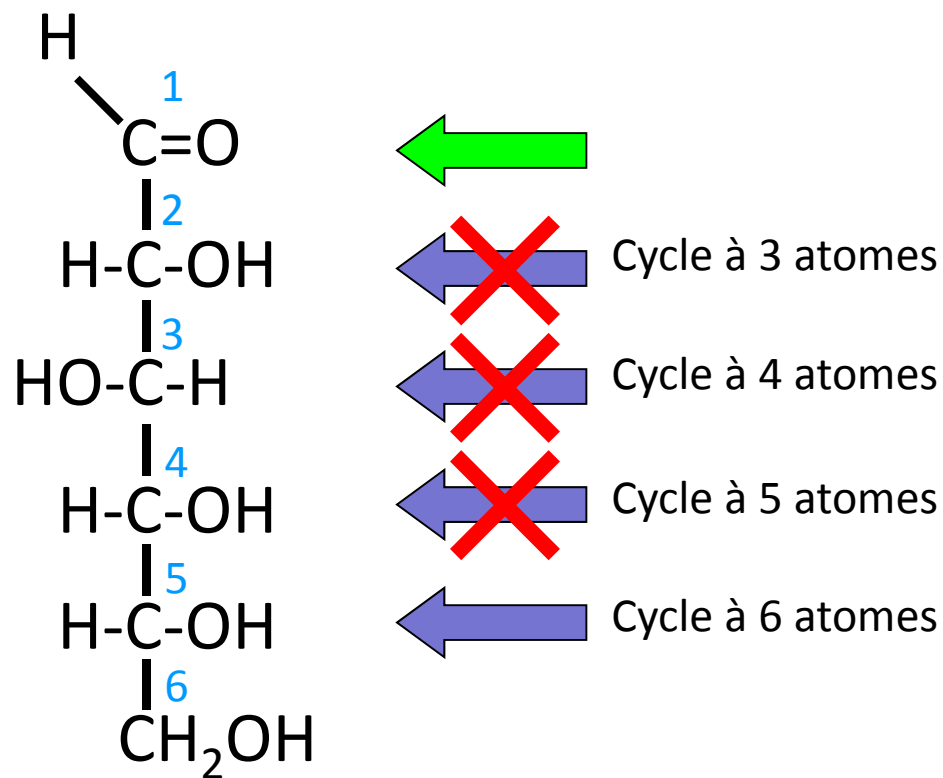
L-glucose



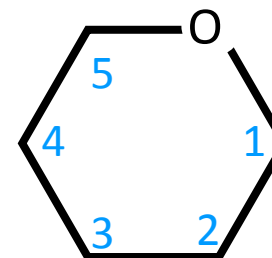
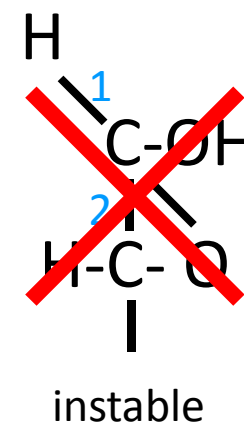
Monosaccharides

Les monosaccharides sont retrouvés sous forme cyclique

CYCLISATION DU GLUCOSE

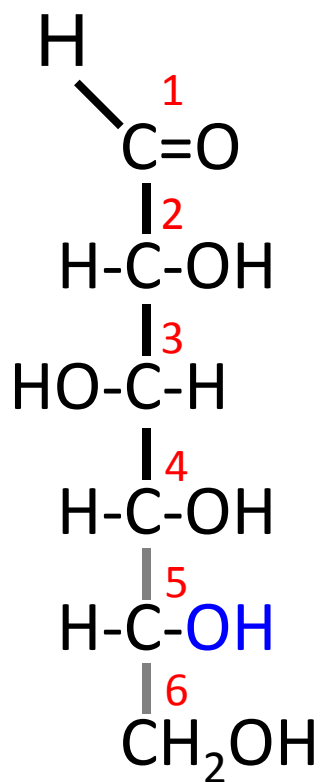


D-glucose
forme linéaire

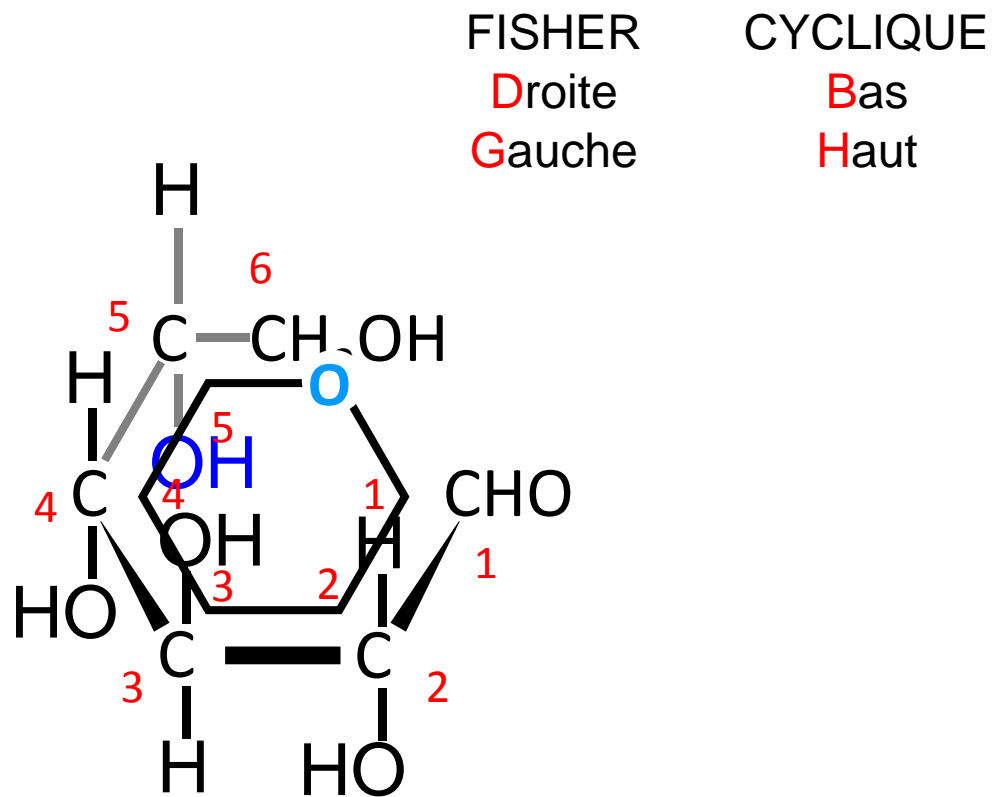


Monosaccharides

Les monosaccharides sont retrouvés sous forme cyclique

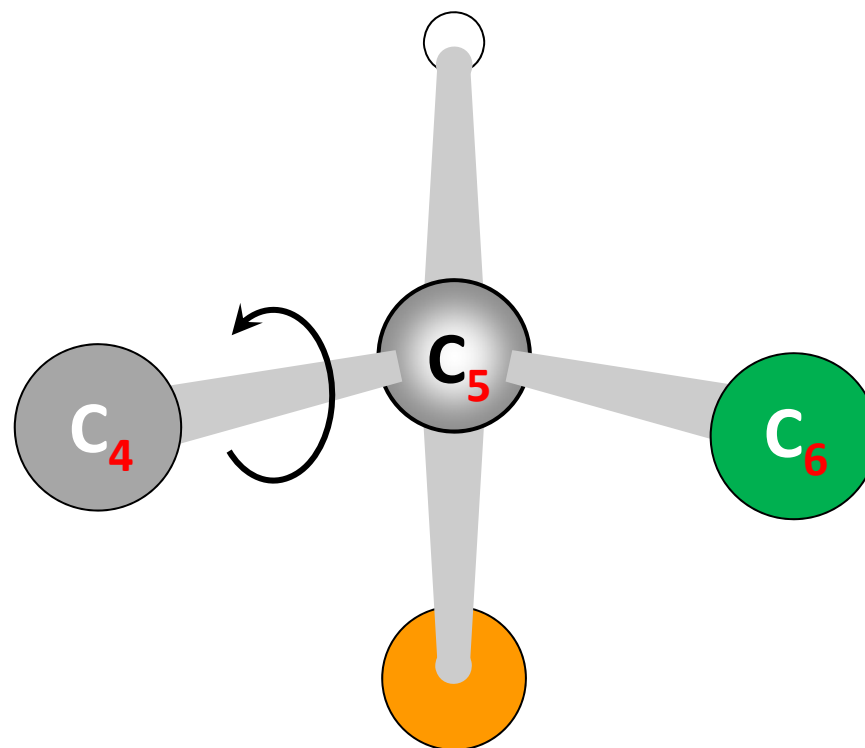
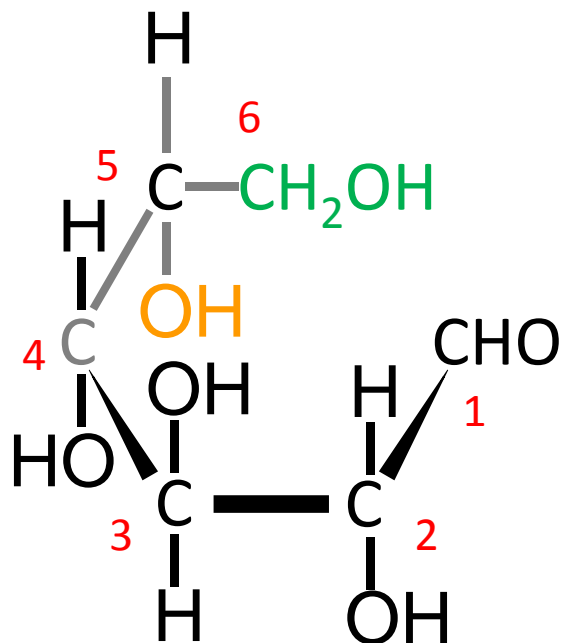


D-glucose
forme linéaire



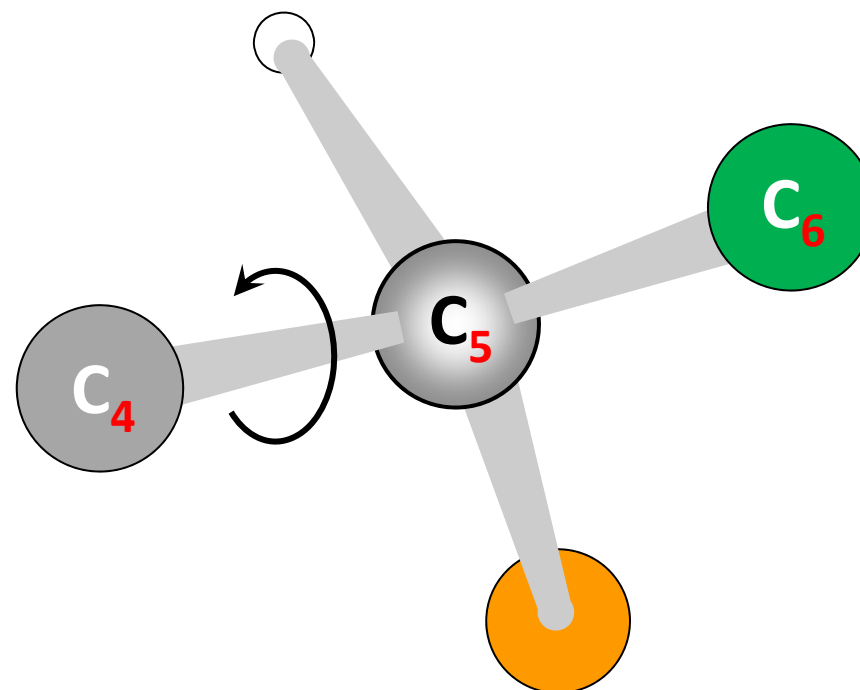
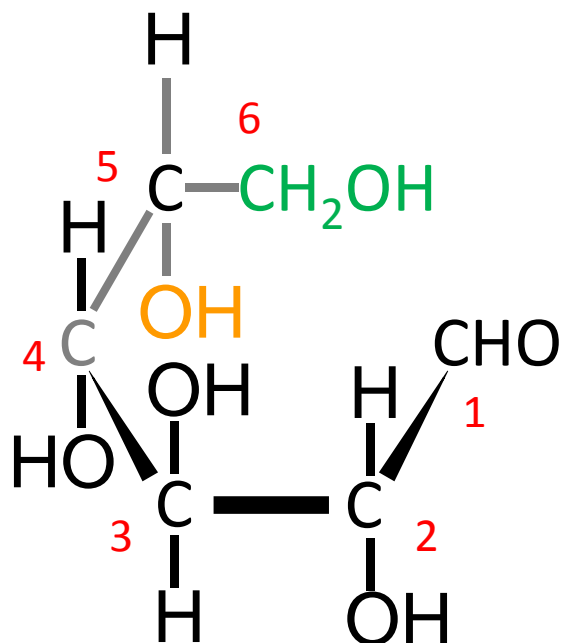
Monosaccharides

Les monosaccharides sont retrouvés sous forme cyclique



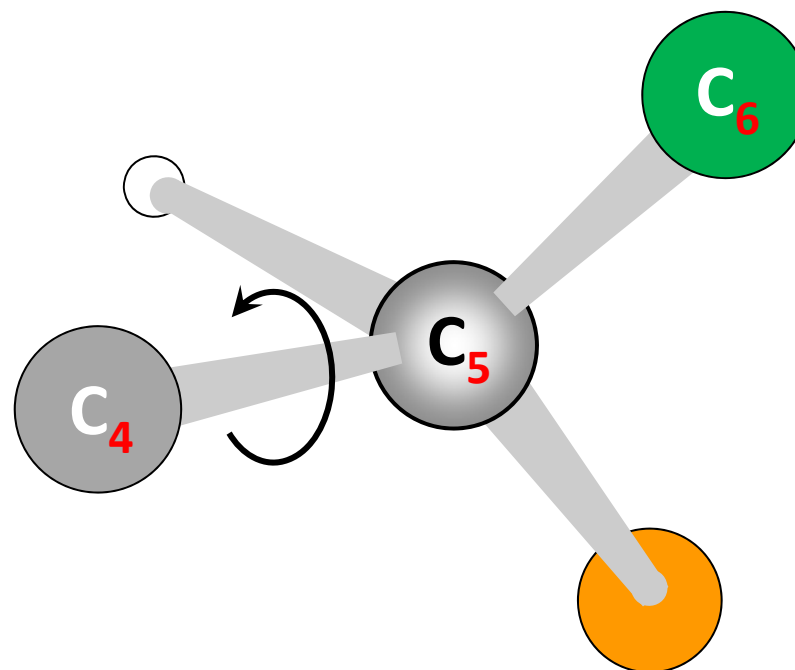
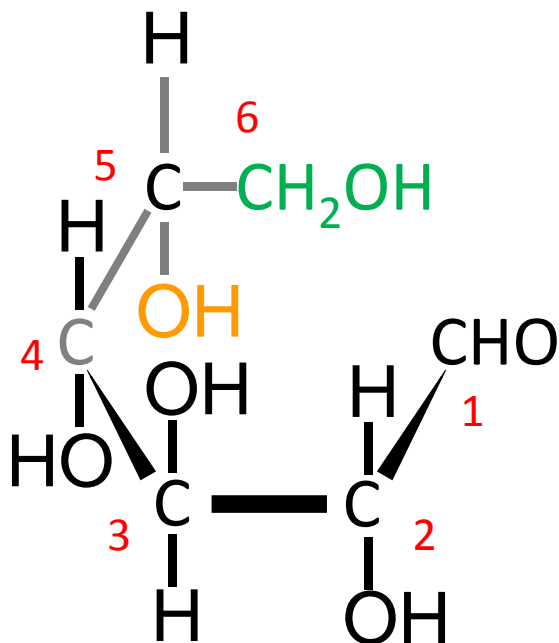
Monosaccharides

Les monosaccharides sont retrouvés sous forme cyclique



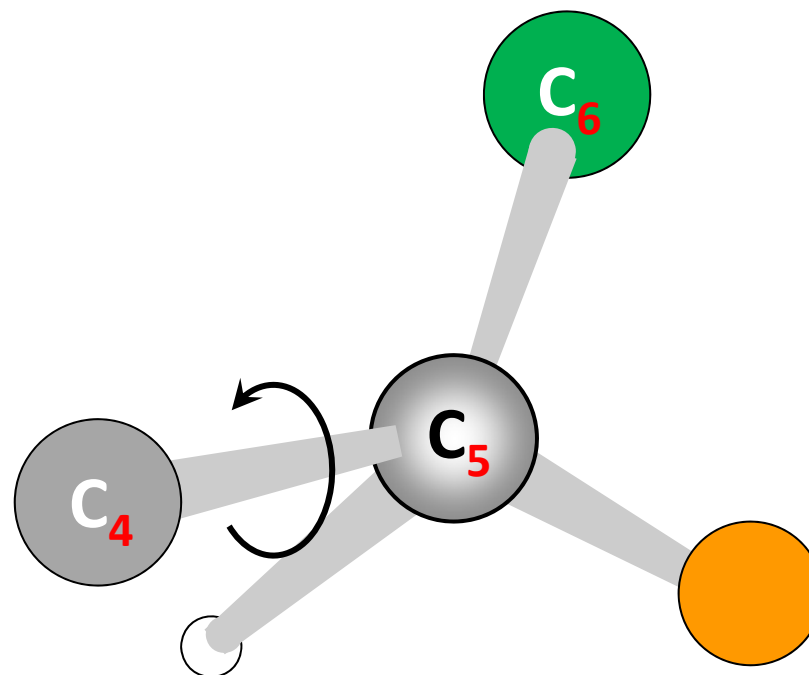
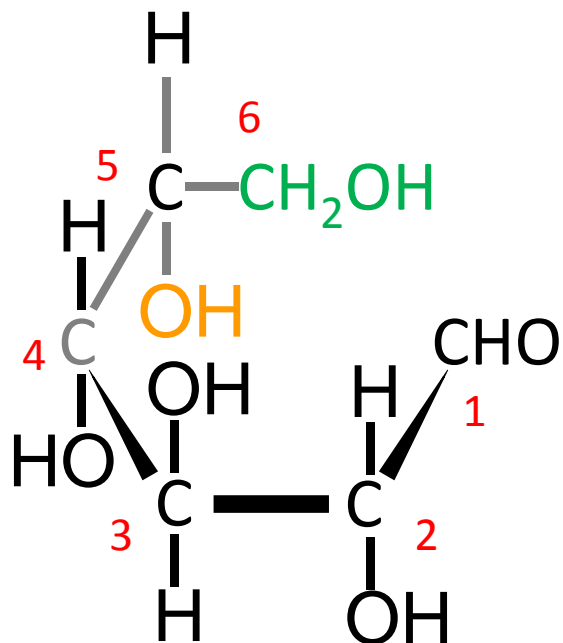
Monosaccharides

Les monosaccharides sont retrouvés sous forme cyclique



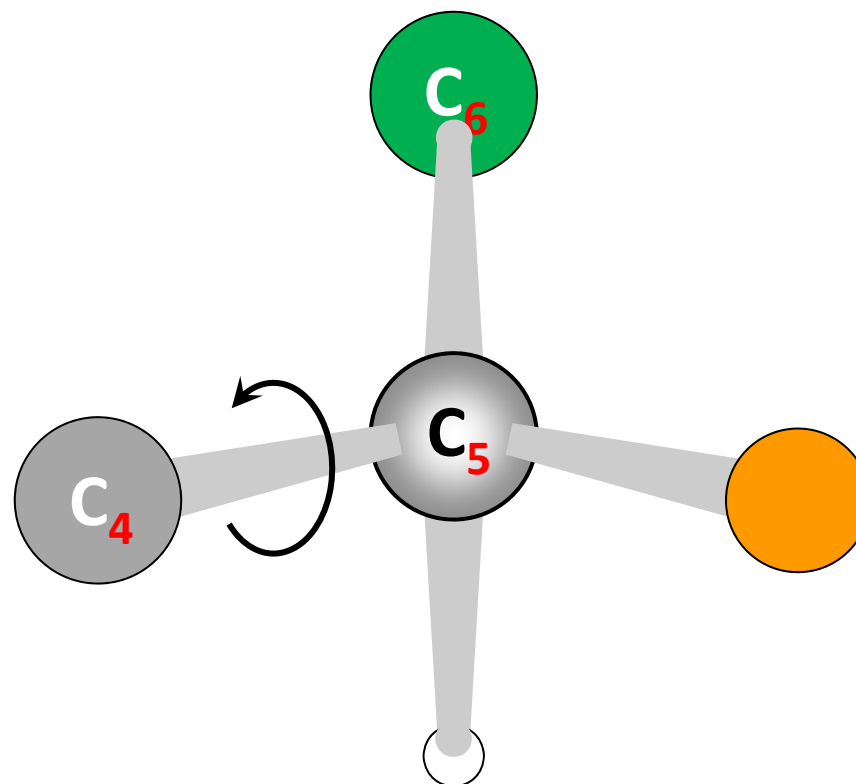
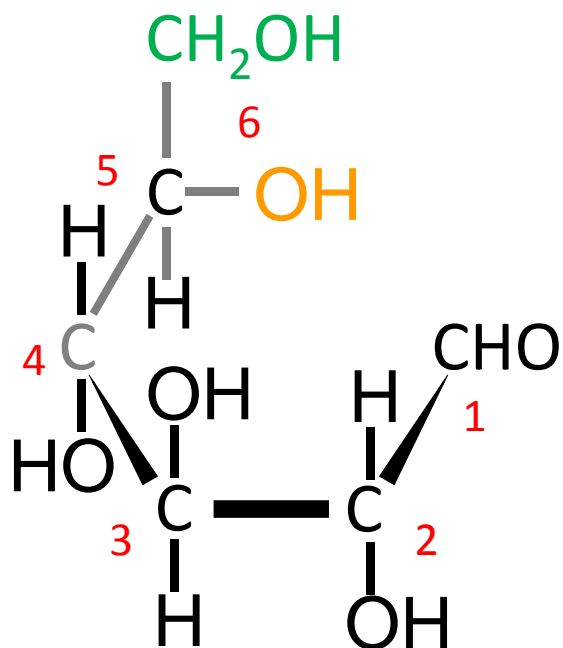
Monosaccharides

Les monosaccharides sont retrouvés sous forme cyclique



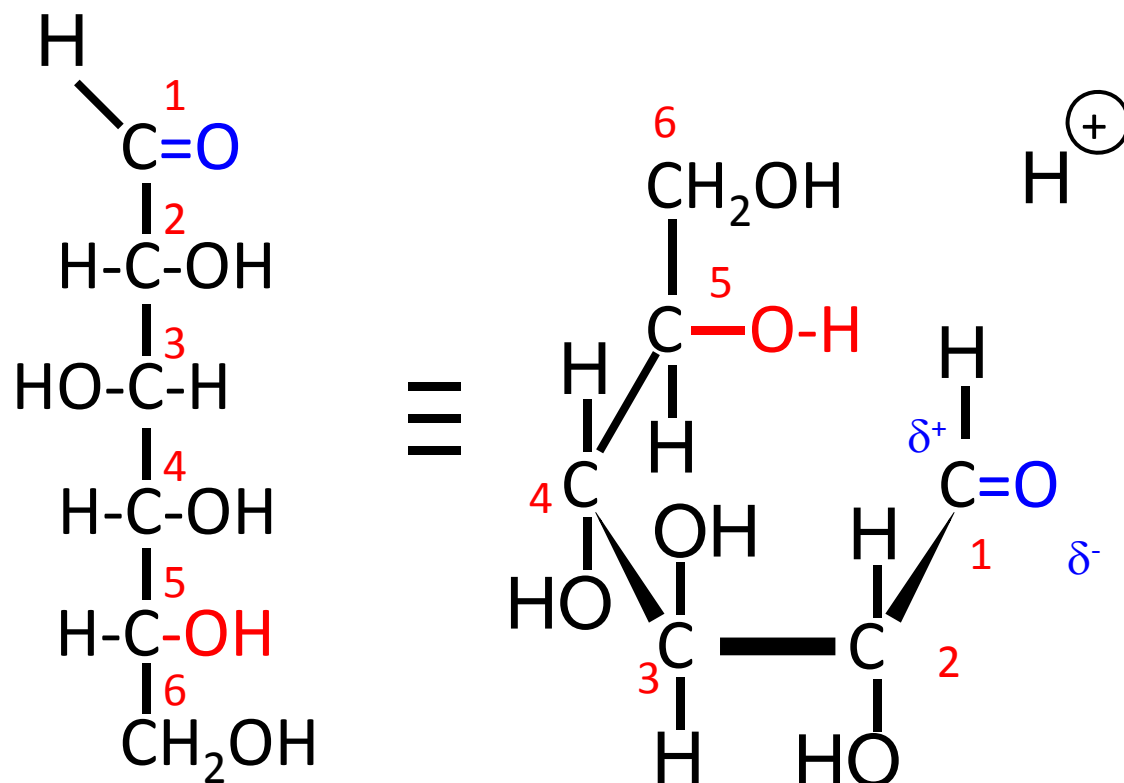
Monosaccharides

Les monosaccharides sont retrouvés sous forme cyclique



Monosaccharides

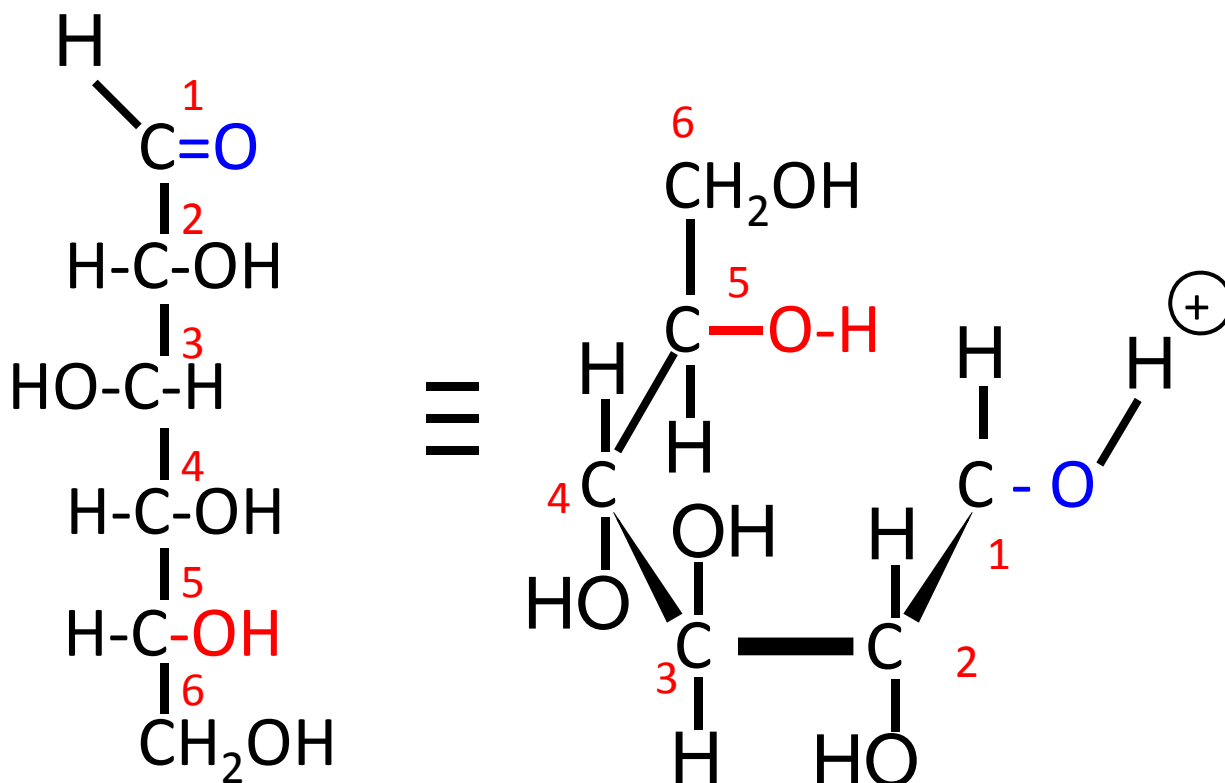
Les monosaccharides sont retrouvés sous forme cyclique



D-glucose
forme linéaire

Monosaccharides

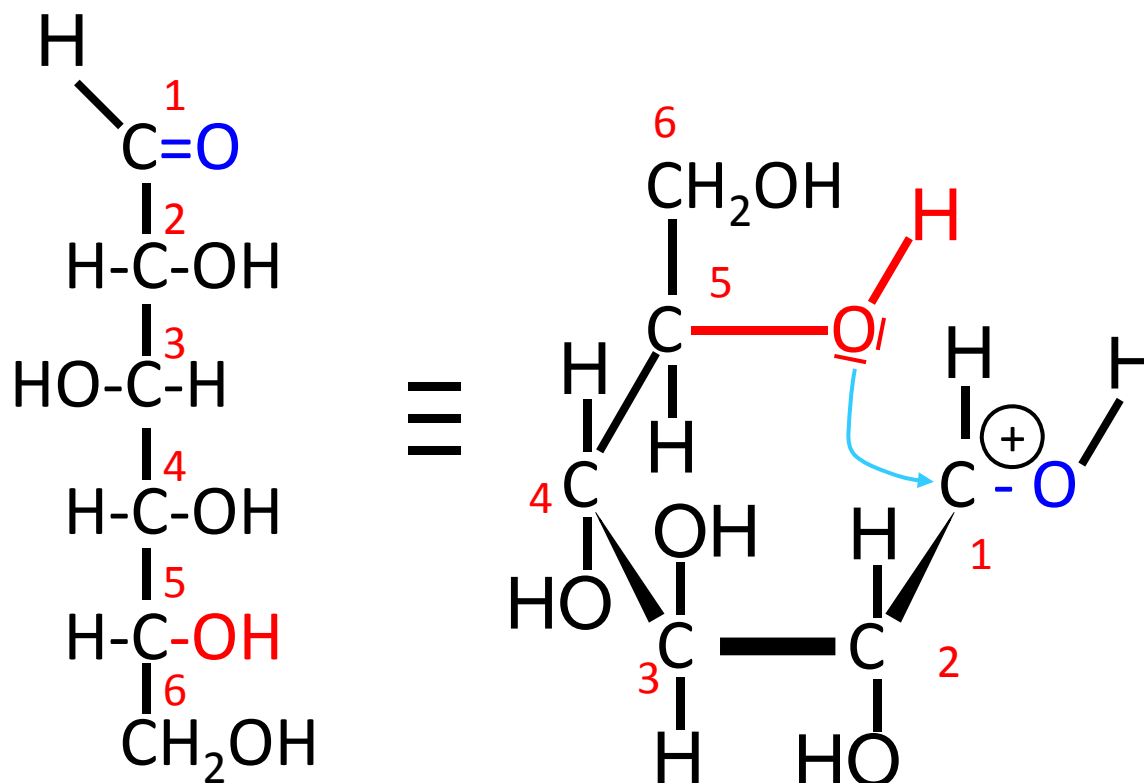
Les monosaccharides sont retrouvés sous forme cyclique



D-glucose
forme linéaire

Monosaccharides

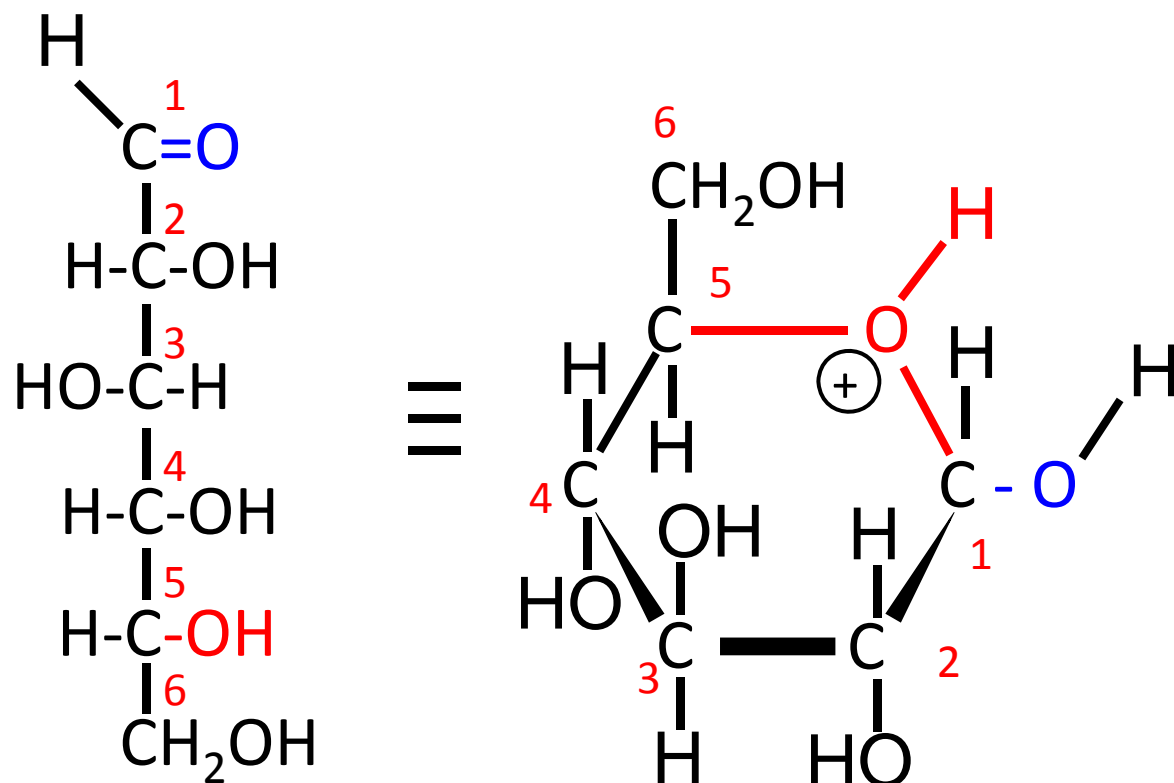
Les monosaccharides sont retrouvés sous forme cyclique



D-glucose
forme linéaire

Monosaccharides

Les monosaccharides sont retrouvés sous forme cyclique

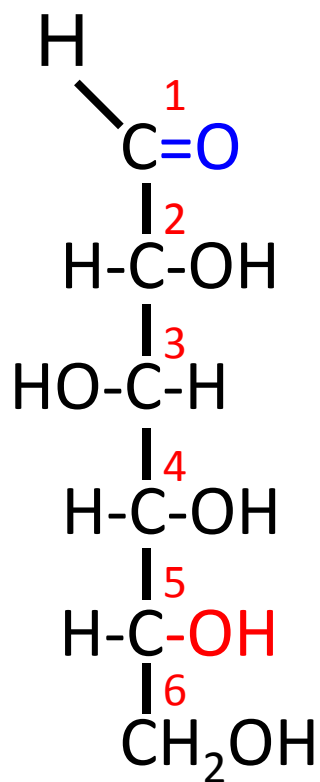


D-glucose
forme linéaire

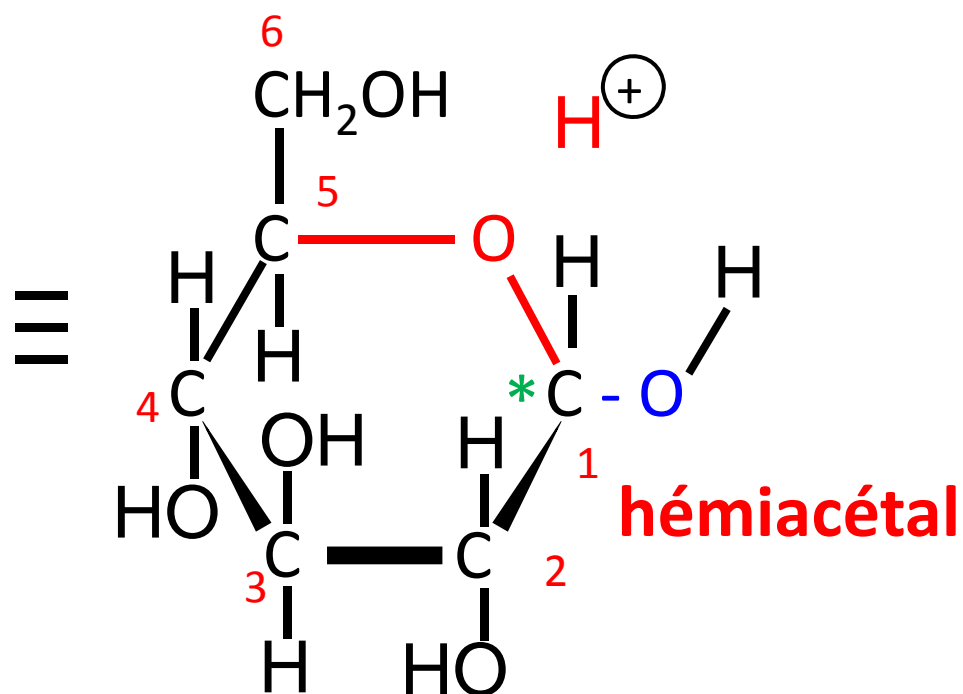


Monosaccharides

Les monosaccharides sont retrouvés sous forme cyclique

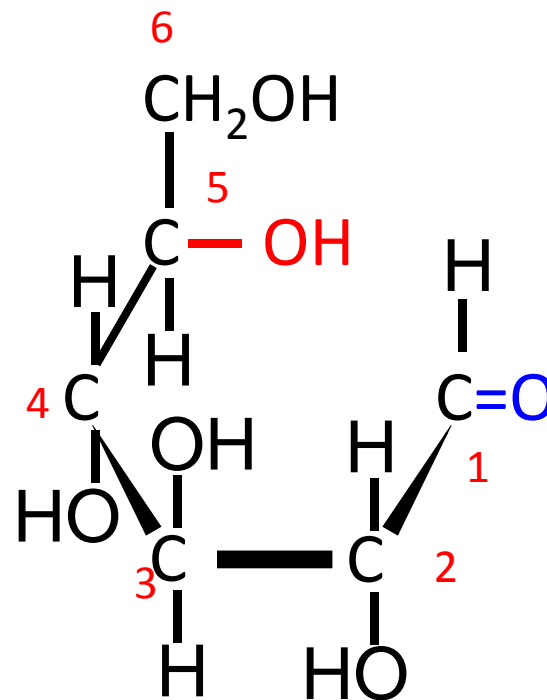
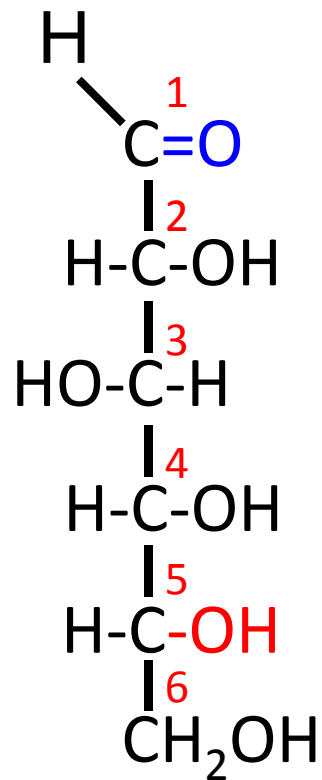


D-glucose
forme linéaire

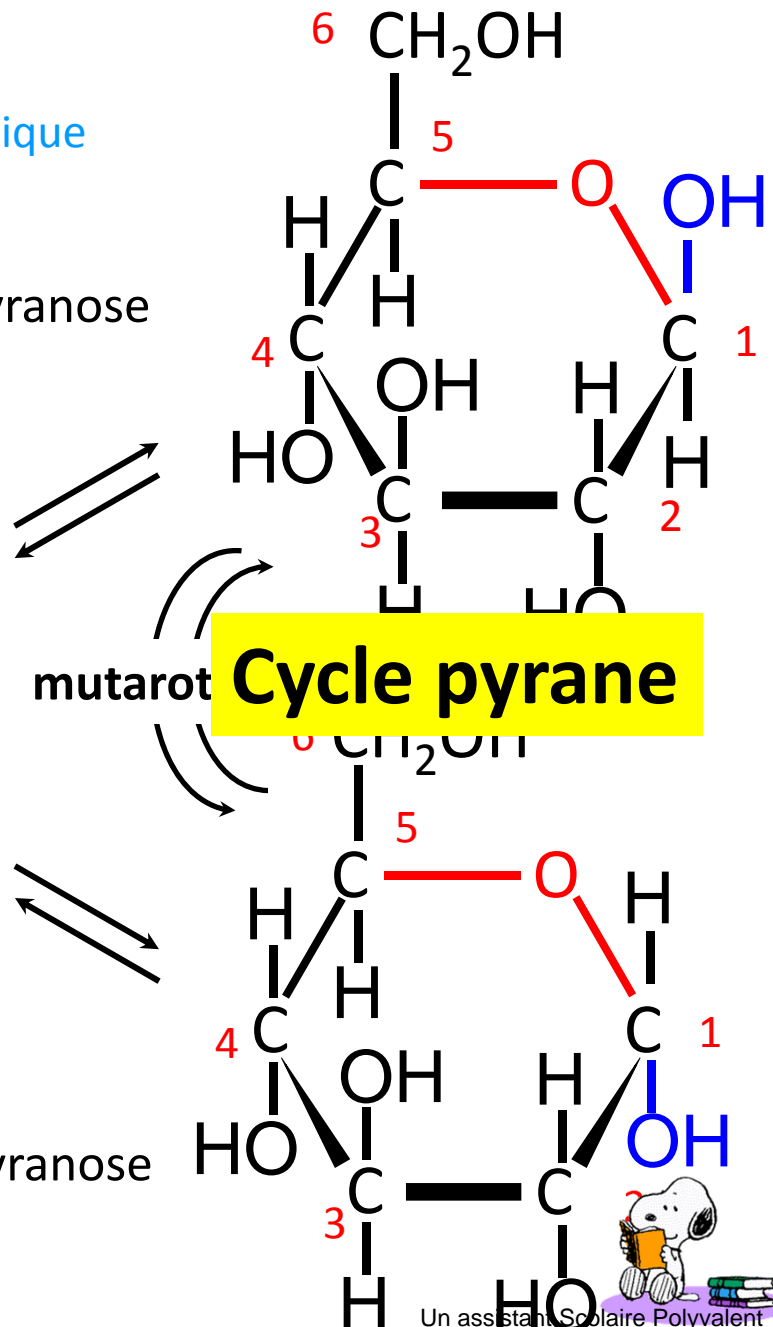


Monosaccharides

Les monosaccharides sont retrouvés sous forme cyclique



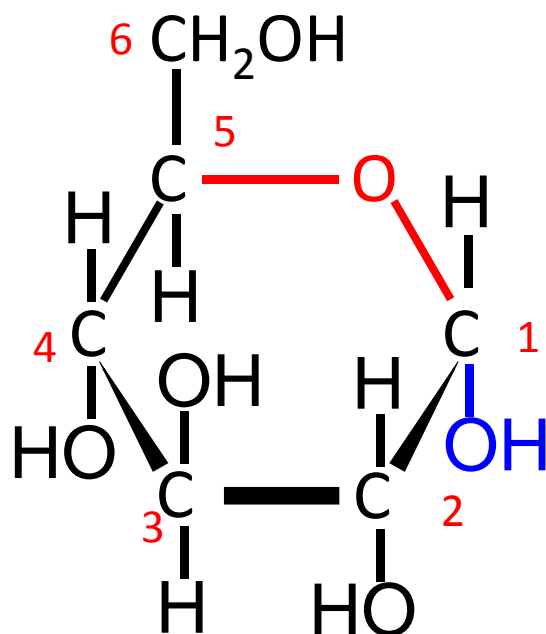
β-D-glucopyranose



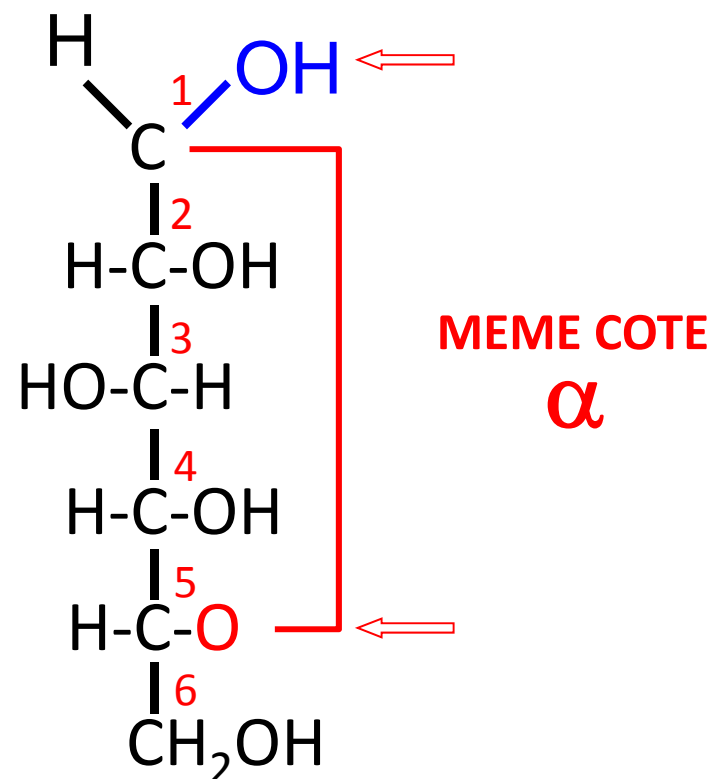
Monosaccharides

Les monosaccharides sont retrouvés sous forme cyclique

L'anomère α est celui qui, en représentation linéaire, a le groupement OH porté par le carbone anomérique (C1 pour le glucose) qui se projette du même côté que le OH porté par le carbone qui définit la série (C5 pour le glucose).

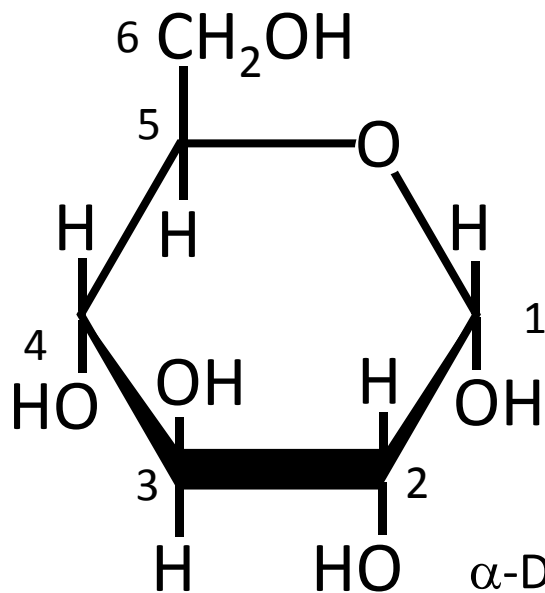


α -D-glucopyranose

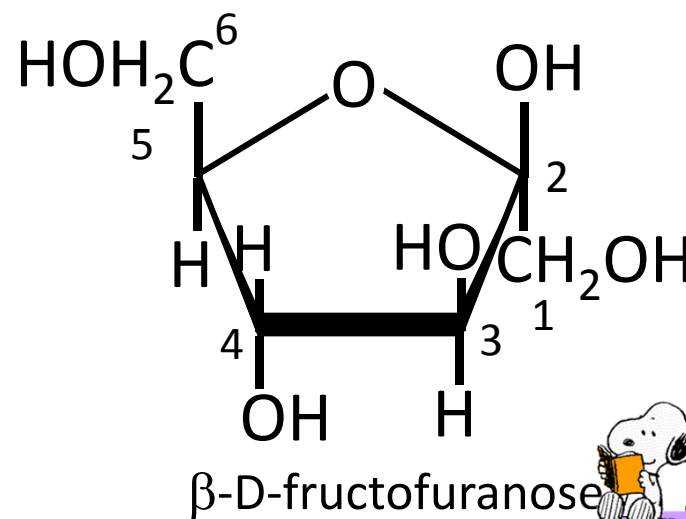
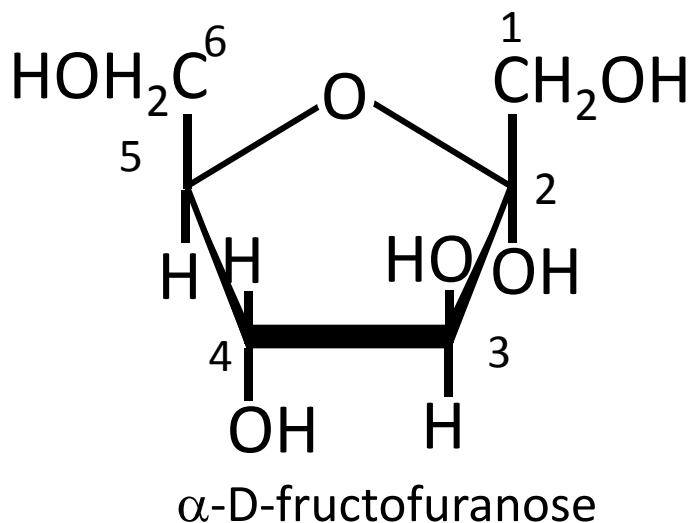
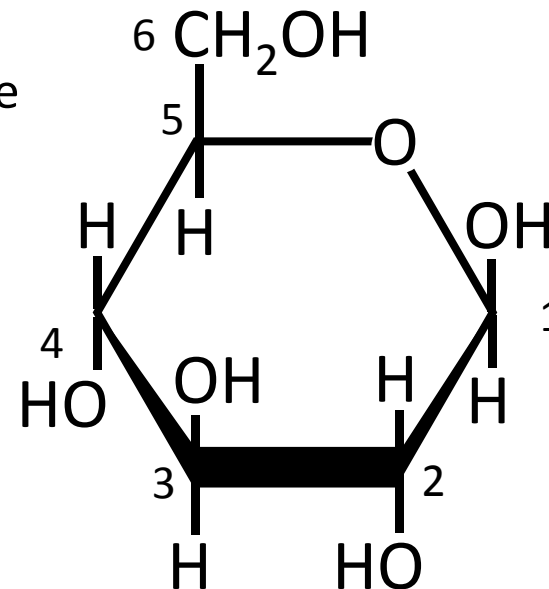


Monosaccharides

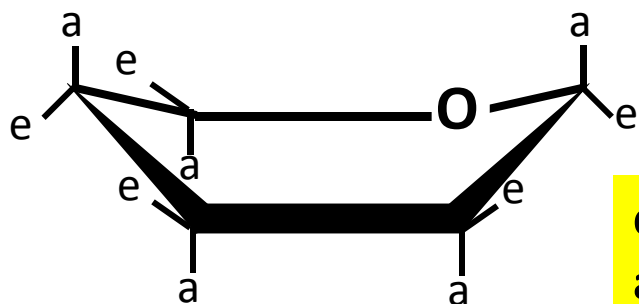
Formules en perspectives d'Haworth



β -D-glucopyranose

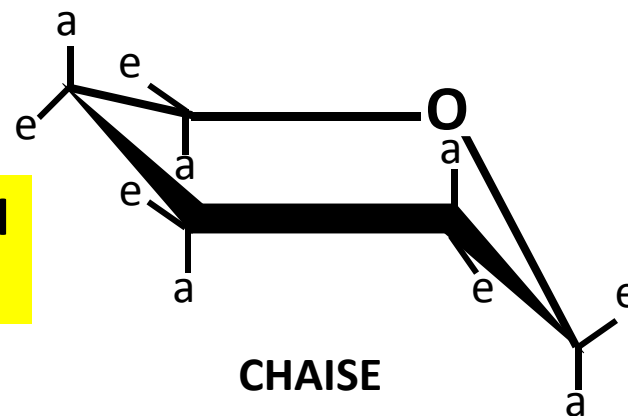


Monosaccharides

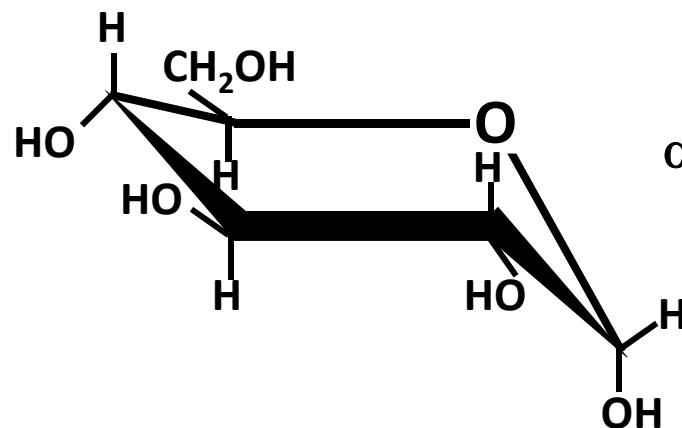


BATEAU

e : équatorial
a : axial

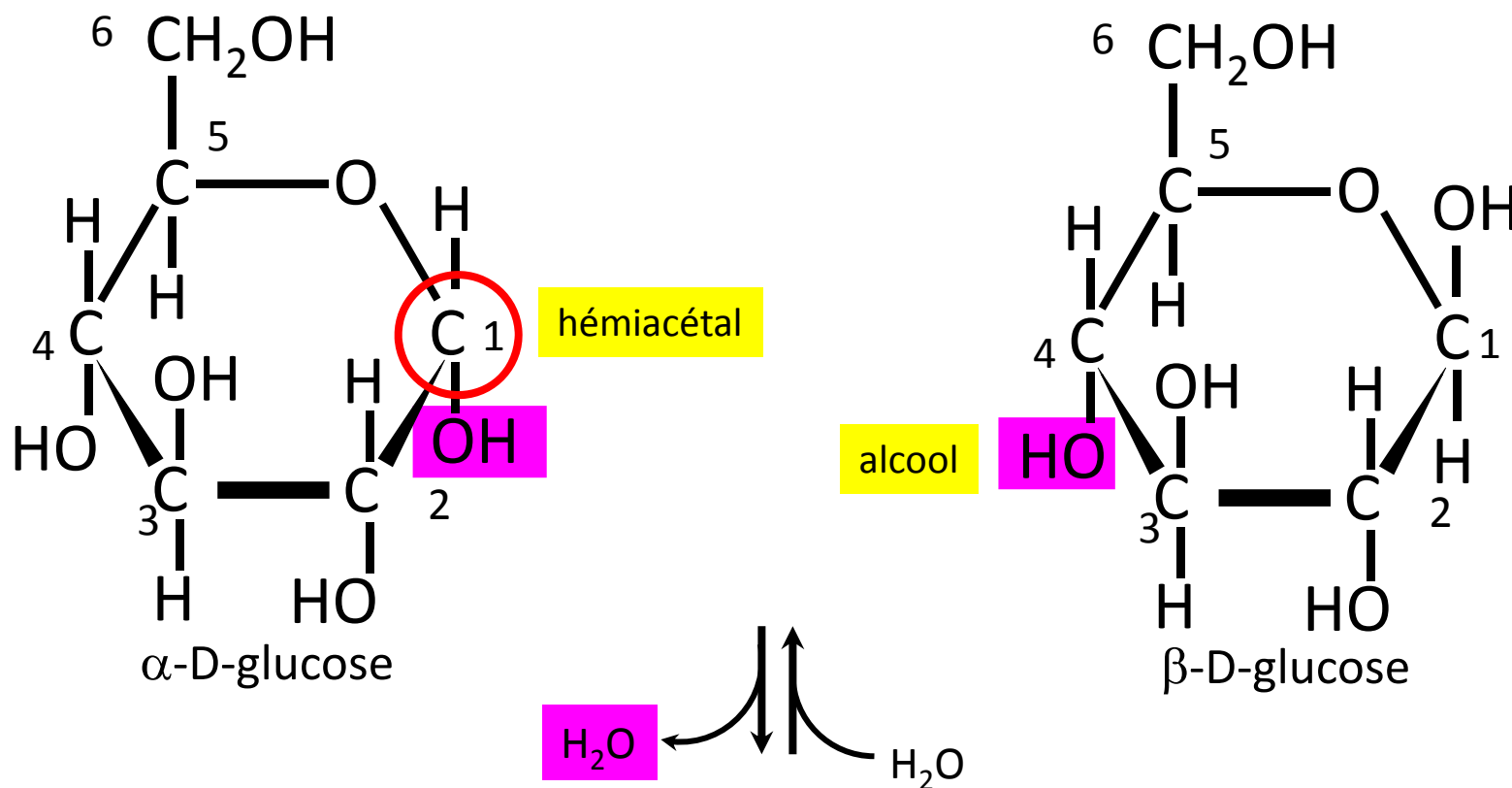


CHAISE

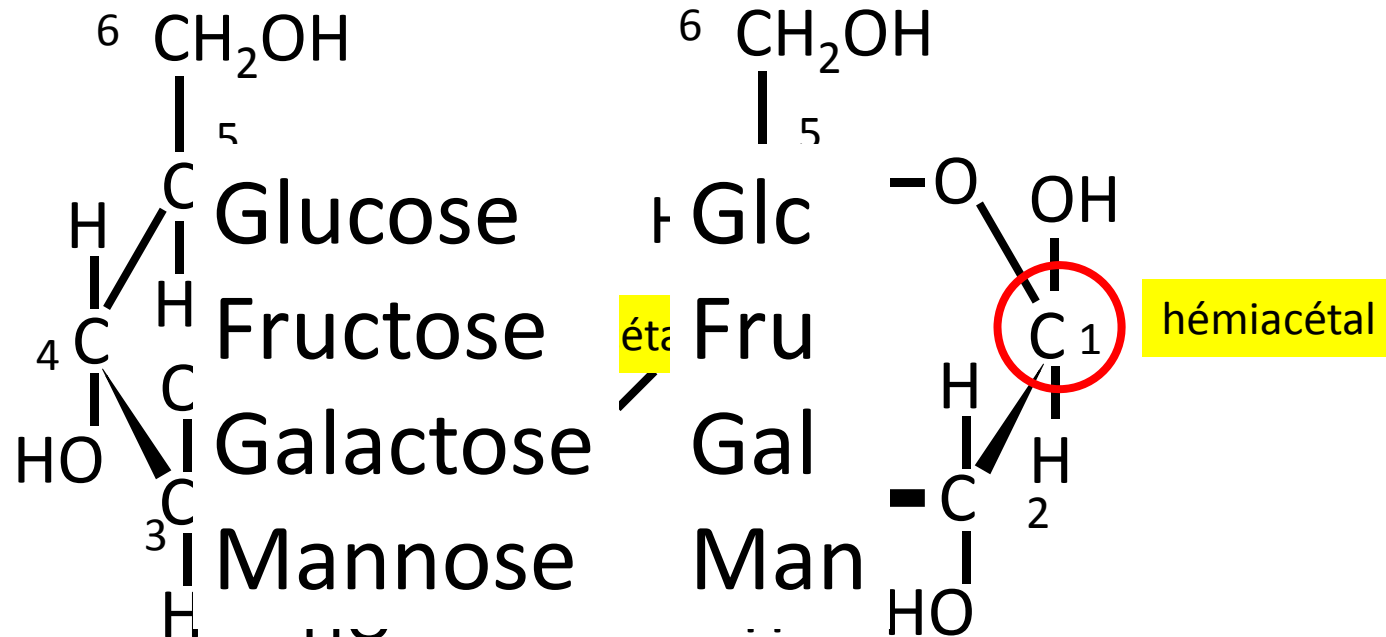


α -D-glucopyranose

Disaccharides



Disaccharides



$O\text{-}\alpha\text{-D-glucopyranosyl-(1}\rightarrow\text{4)-}\beta\text{-D-glucopyranose}$

$\text{Glc}(\alpha\text{1}\rightarrow\text{4})\text{Glc}$

MALTOSE

Polysaccharides

Les polysaccharides sont des polymères de haut poids moléculaire.

On les appelle aussi glycanes.

Ils diffèrent entre eux par 4 aspects :

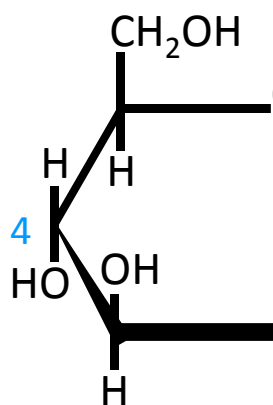
- le type de monosaccharides les constituant
- le nombre de monosaccharides
- le type de liaison entre les différents sucres
- le degré de ramification également appelé degré de branchement

La taille des polysaccharides n'est pas définie (pas fixe comme pour une protéine).

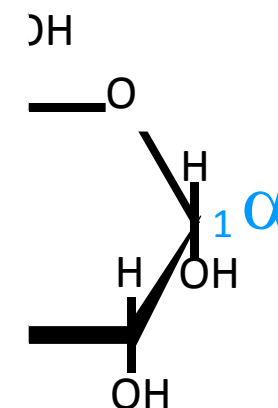
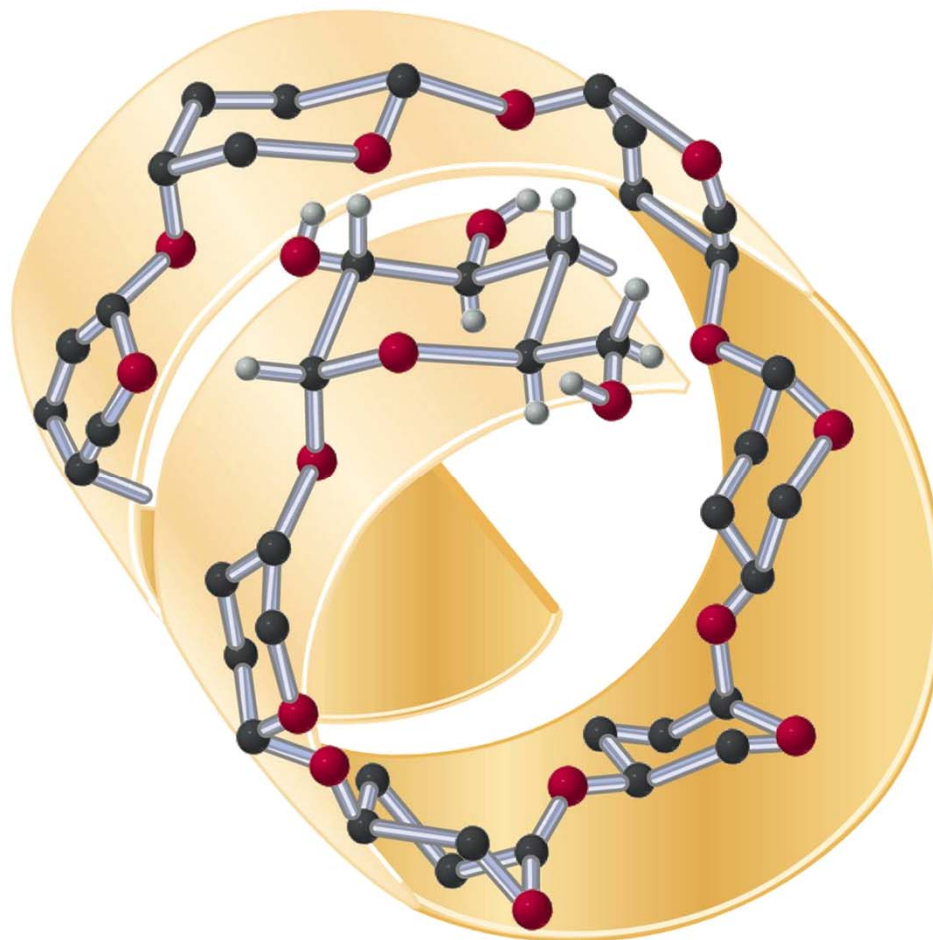
Elle est variable d'une molécule à l'autre (mécanismes qui la fixent encore mal compris).

Polysaccharides

Amidon



extrémité non
réductrice

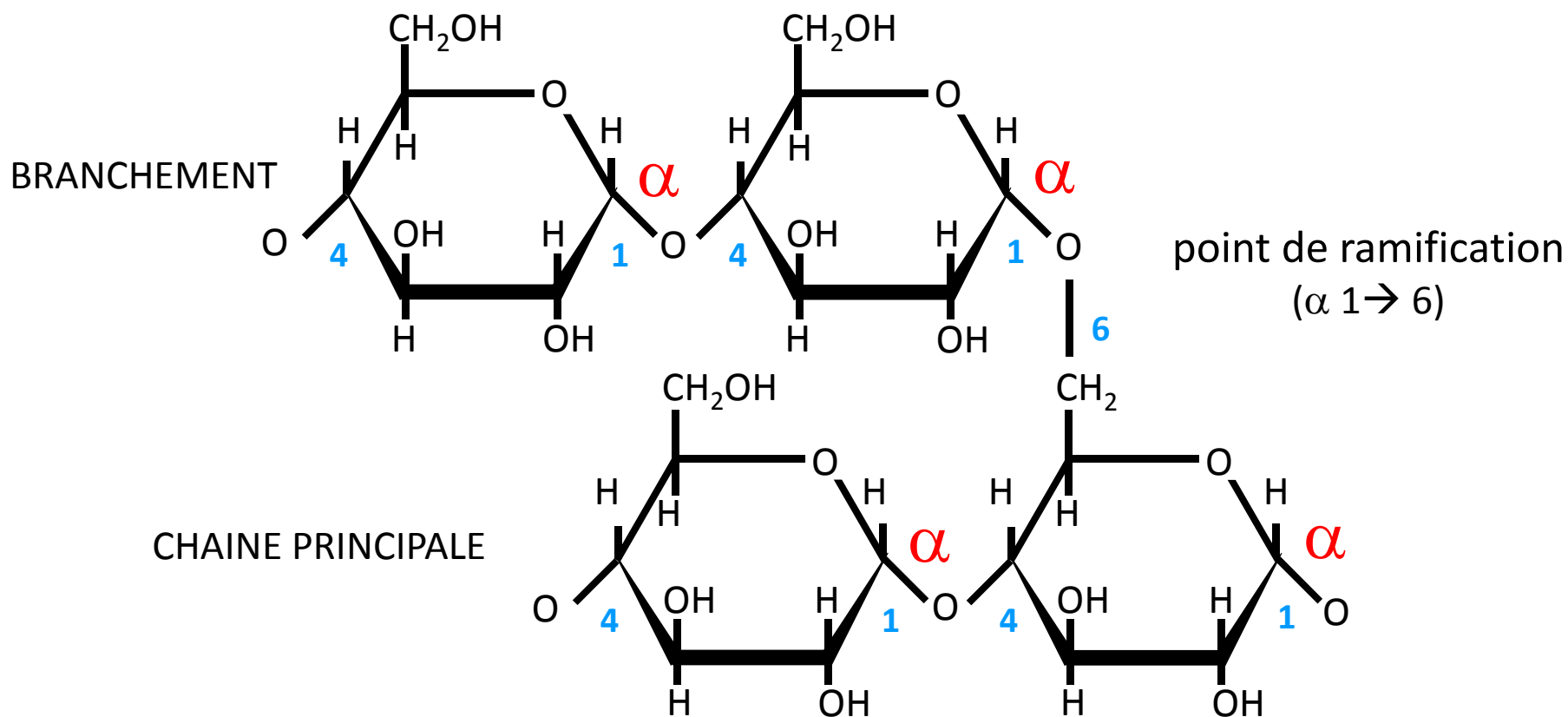


extrémité
réductrice

Polysaccharides

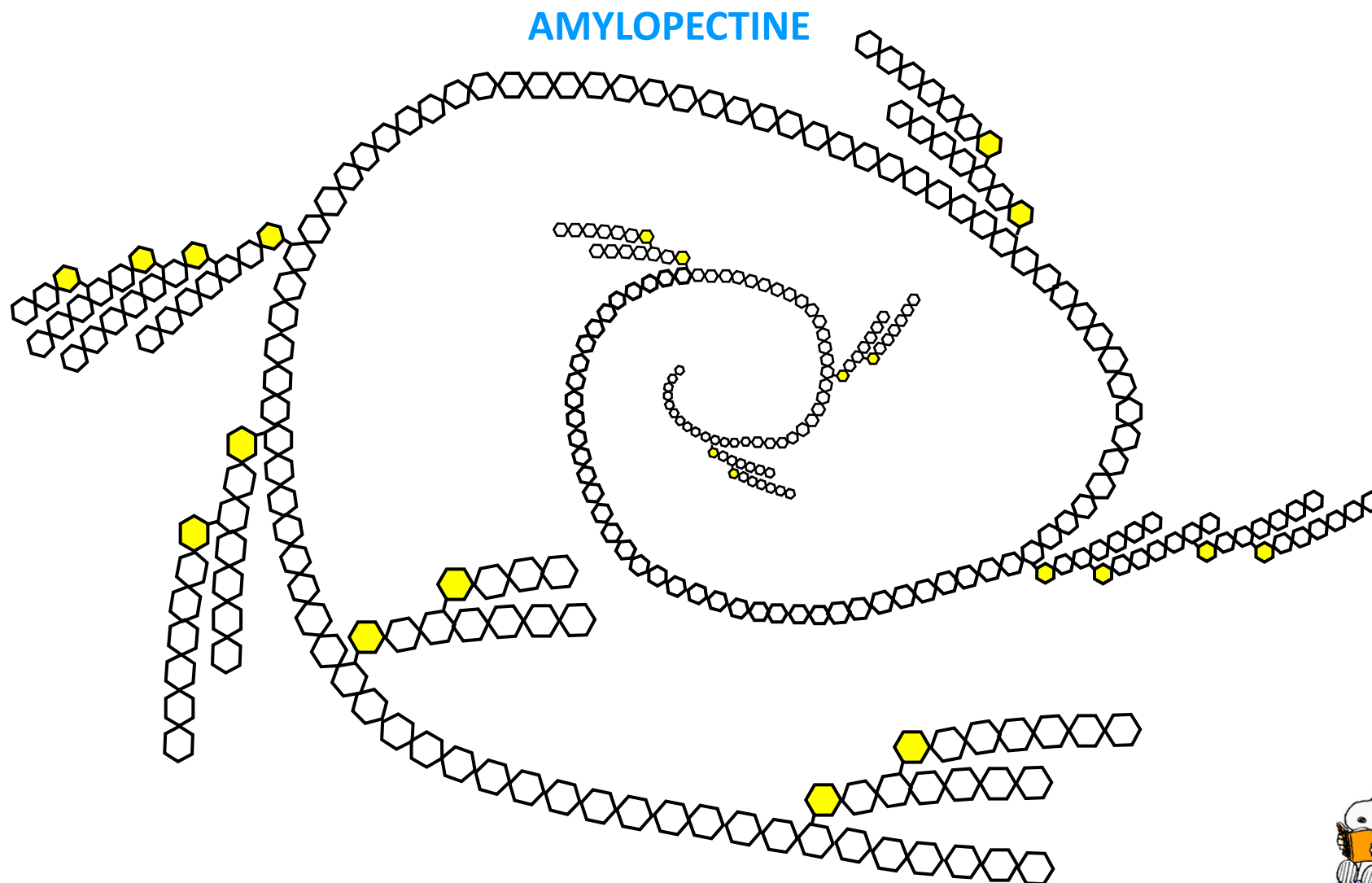
Amidon

AMYLOPECTINE



Polysaccharides

Amidon



Polysaccharides

Amidon

maïs



blé

sirop de glucose

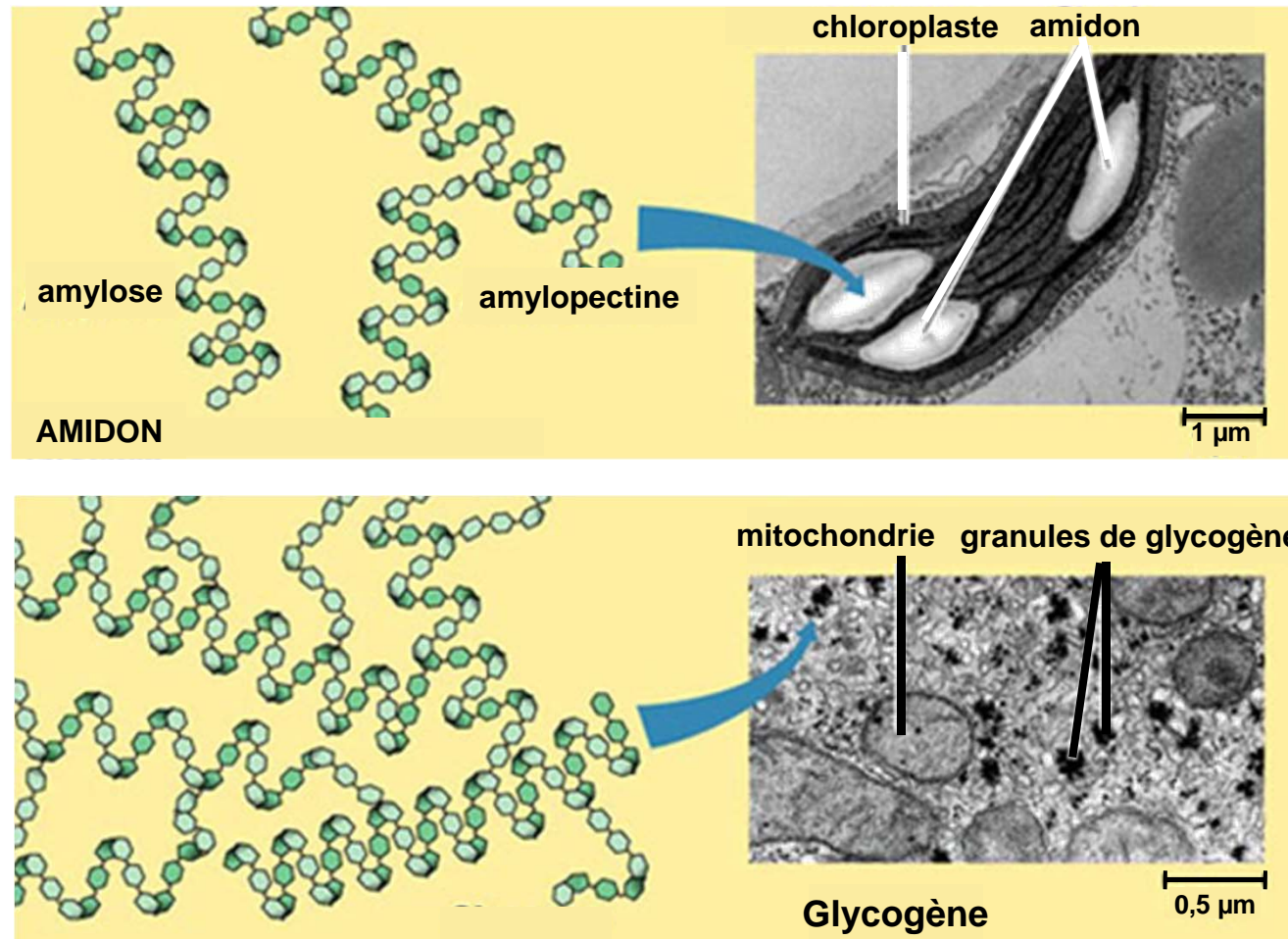


farine



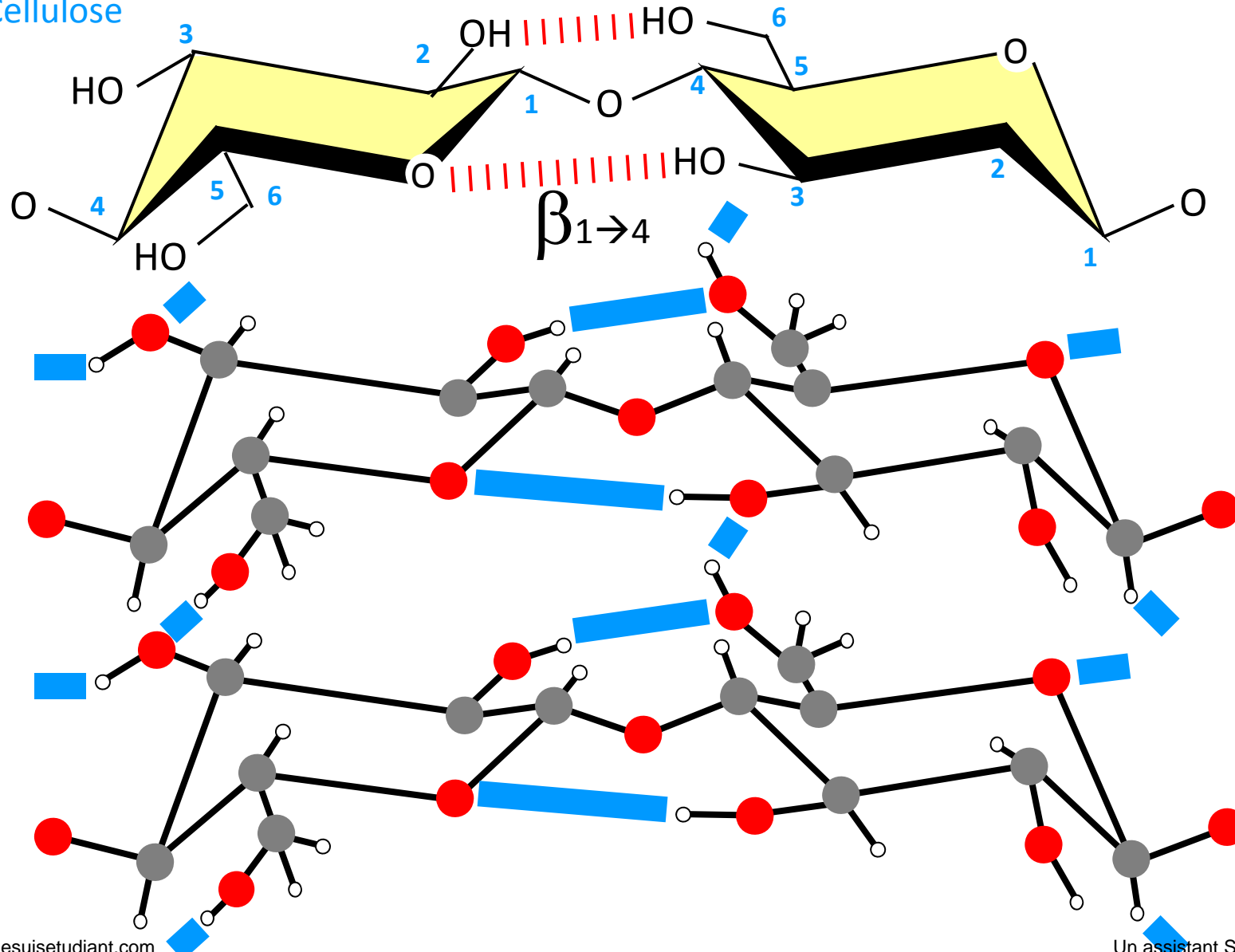
Polysaccharides

Structure du glycogène et de l'amidon



Polysaccharides

Cellulose



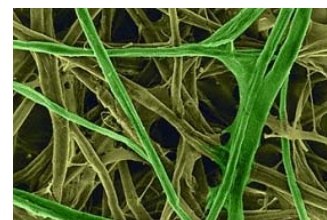
Polysaccharides

Cellulose

TEXTILE

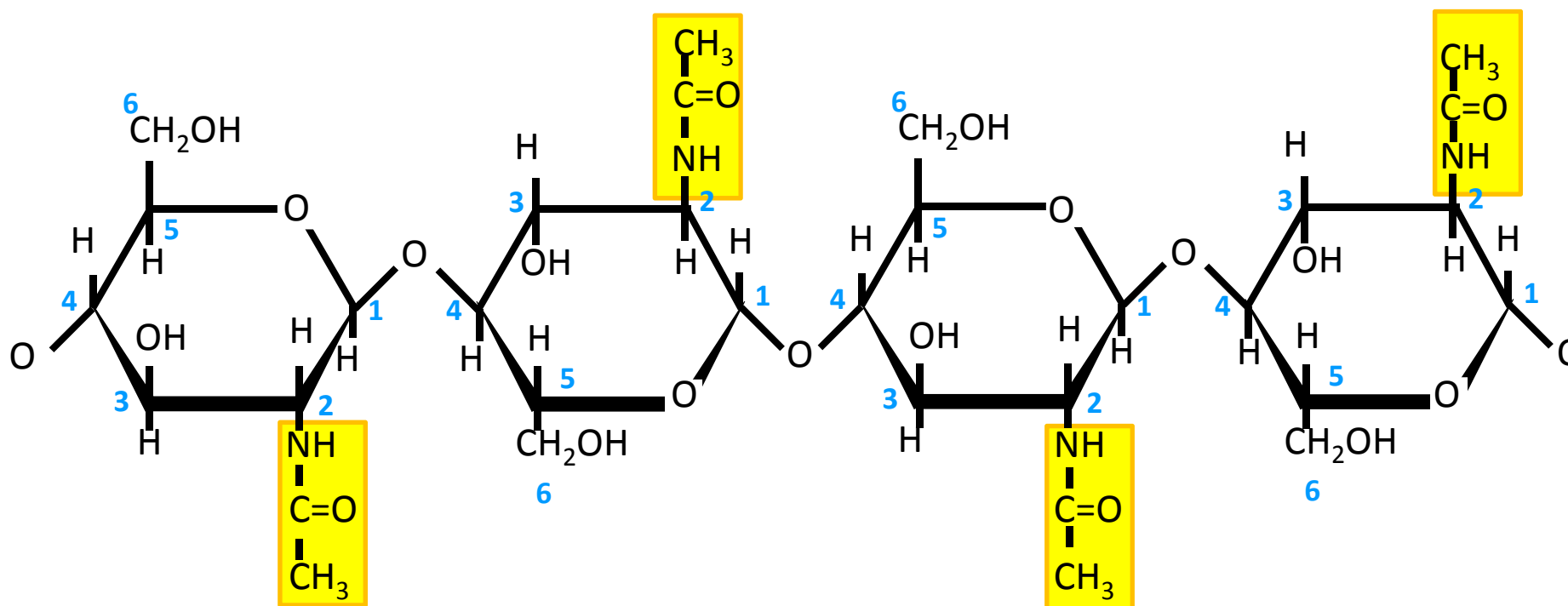


PAPIER



Polysaccharides

Chitine



N-acétyl-D-glucosamine liés par liaison β 1 \rightarrow 4

Polysaccharides

Chitine

COMPOSANT DU CYTOSQUELETTE DES ARTHROPODES



1 million d'espèces différentes



PARTIE PROTEINES

Introduction

I- Structure chimique des acides aminés

II- Propriétés physico-chimiques

- 1- acidobasicité
- 2- hydrophobicité
- 3- propriétés spectrales

III- Liaison peptidique

IV- Structures secondaires

V- Structure tertiaire

VI- Structure quaternaire



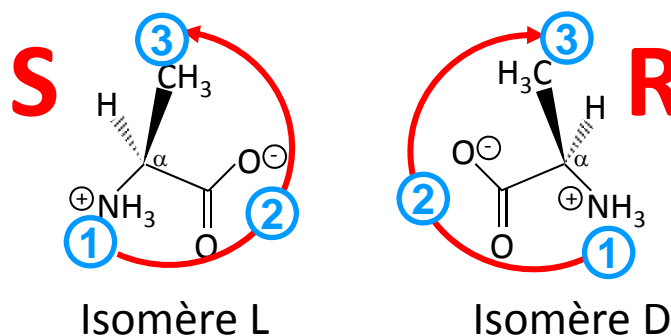
INTRODUCTION

Les protéines sont composées **d'acides aminés**. Le carbone appelé alpha porte une fonction amine et une fonction acide carboxylique.

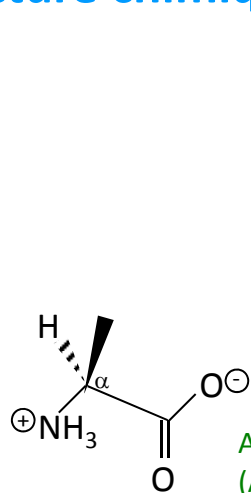
Ce carbone alpha est asymétrique : il porte 4 groupements différents.

Les acides aminés sont des molécules chirales.

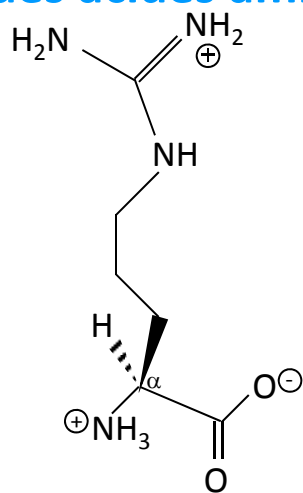
Deux isomères sont possibles : l'un de série D l'autre de série L. Il existe une exception : la glycine.



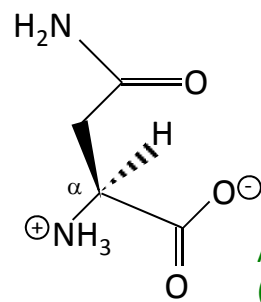
Structure chimique des acides aminés



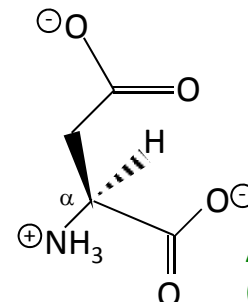
Alanine
(Ala, A)



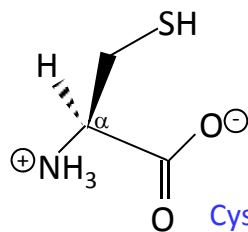
Arginine
(Arg, R)



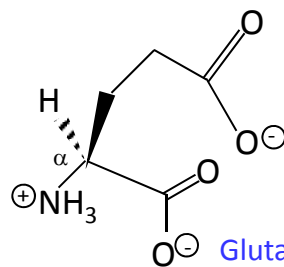
Asparagine
(Asn, N)



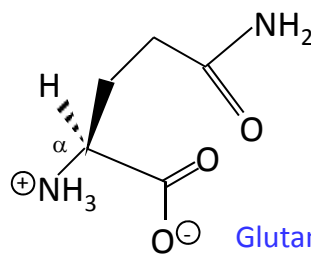
Aspartate
(Asp, D)



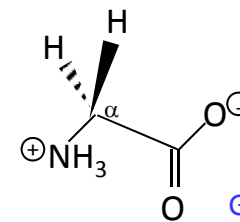
Cystéine
(Cys, C)



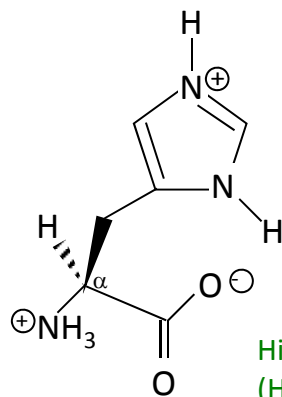
Glutamate
(Glu, E)



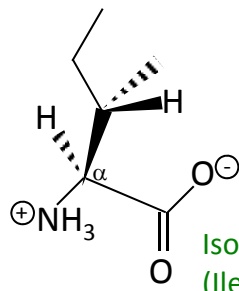
Glutamine
(Gln, Q)



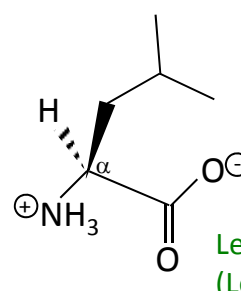
Glycine
(Gly, G)



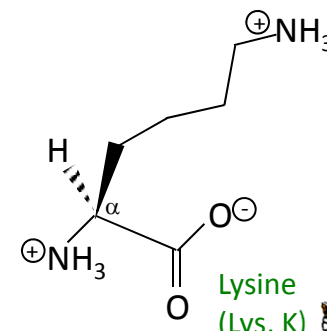
Histidine
(His, H)



Isoleucine
(Ile, I)



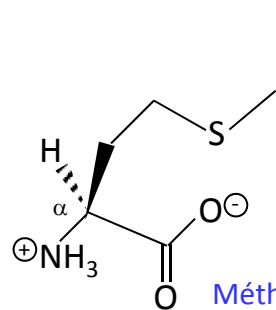
Leucine
(Leu, L)



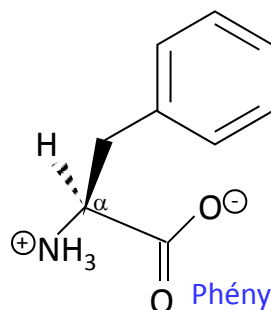
Lysine
(Lys, K)



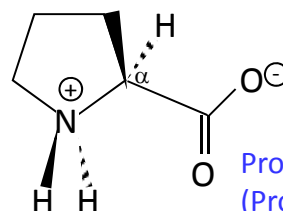
Structure chimique des acides aminés



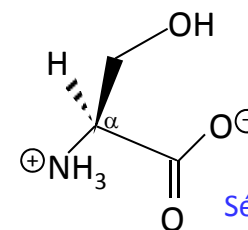
Méthionine
(Met, M)



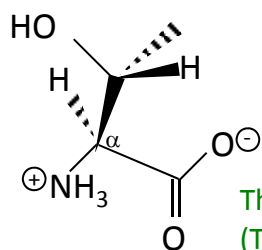
Phénylalanine
(Phe, F)



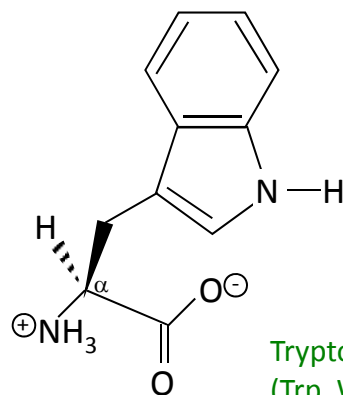
Proline
(Pro, P)



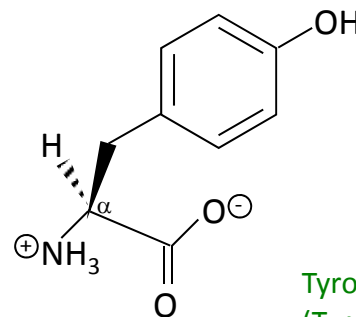
Sérine
(Ser, S)



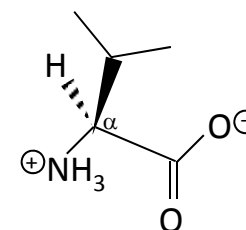
Thrénine
(Thr, T)



Tryptophane
(Trp, W)



Tyrosine
(Tyr, Y)



Valine
(Val, V)

Structure chimique des acides aminés

Symbole	Code 3 lettres	Nom
A	Ala	Alanine
C	Cys	Cystéine
D	Asp	Aspartate
E	Glu	Glutamate
F	Phe	Phénylalanine
G	Gly	Glycine
H	His	Histidine
I	Ile	Isoleucine
K	Lys	Lysine
L	Leu	Leucine
M	Met	Méthionine
N	Asn	Asparagine
P	Pro	Proline
Q	Gln	Glutamine
R	Arg	Arginine
S	Ser	Sérine
T	Thr	Thréonine
V	Val	Valine
W	Trp	Tryptophane
Y	Tyr	Tyrosine



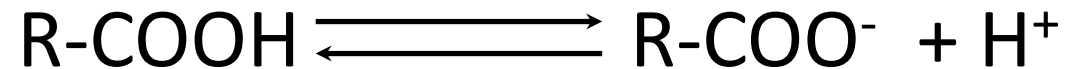
Propriétés physicochimiques

acidobasicité

Les aminoacides possèdent deux fonctions protonables. En solution à pH neutre ils se trouvent sous forme d'ions dipolaires ou **zwitterion**.

L'état d'ionisation d'un aminoacide dépend du pH du milieu.

fonction acide



constante d'équilibre

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{R-COO}^-]}{[\text{R-COOH}]}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{R-COO}^-]}{[\text{R-COOH}]}$$

Équation d'Henderson- Hasselbalch

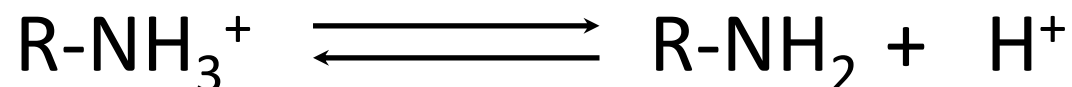
Propriétés physicochimiques

acidobasicité

Les aminoacides possèdent deux fonctions protonables. En solution à pH neutre ils se trouvent sous forme d'ions dipolaires ou **zwitterion**.

L'état d'ionisation d'un aminoacide dépend du pH du milieu.

fonction amine



constante d'équilibre

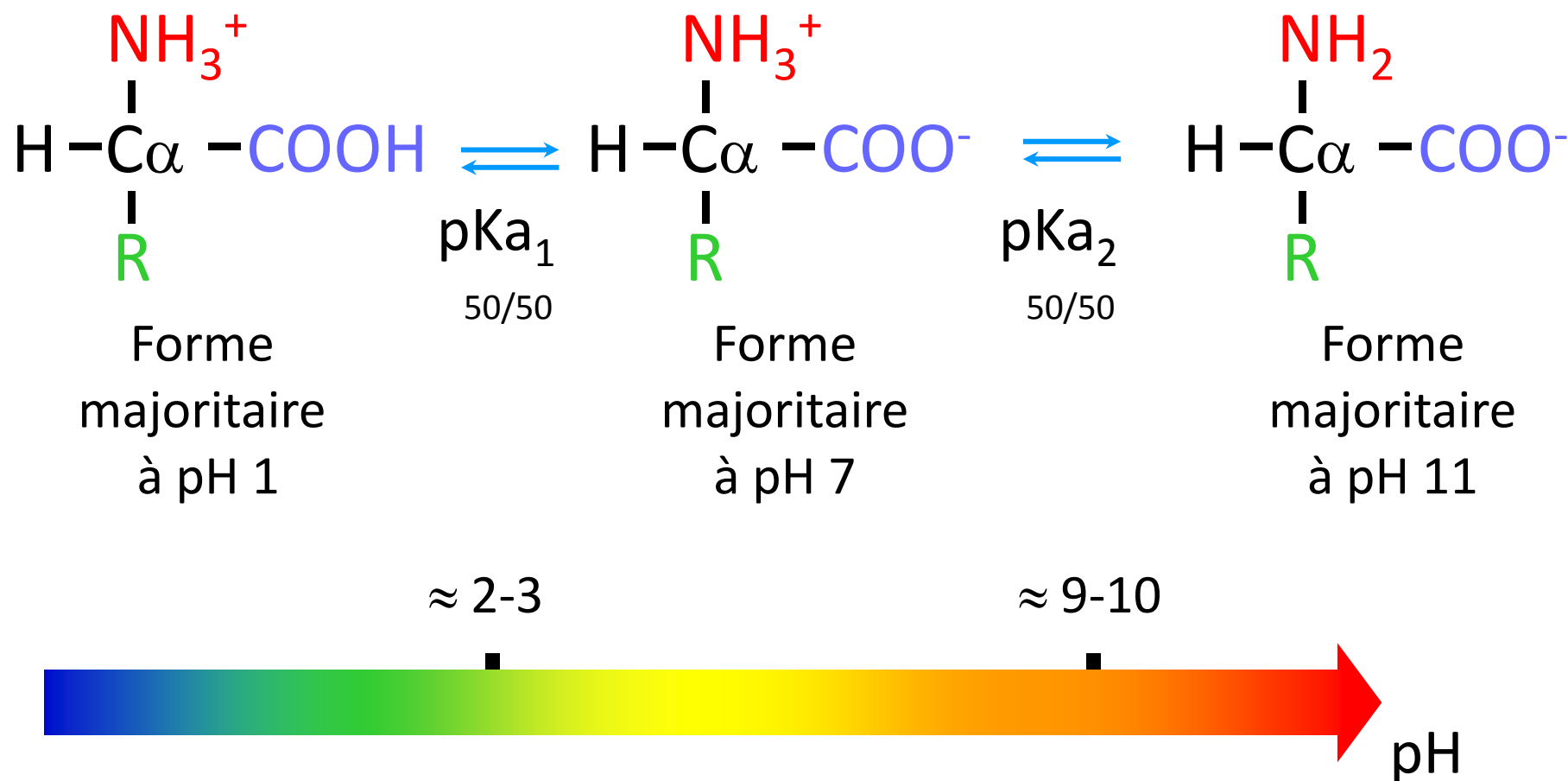
$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{R-NH}_2]}{[\text{R-NH}_3^+]}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{R-NH}_2]}{[\text{R-NH}_3^+]}$$

Équation d'Henderson- Hasselbalch

Propriétés physicochimiques

acidobasicité



Propriétés physicochimiques

acidobasicité

Groupe	acide \rightleftharpoons base + H ⁺	pKa
acide carboxylique terminal	$-\text{COOH} \rightleftharpoons -\text{COO}^- + \text{H}^+$	2 - 3
acide glutamique et aspartique	$-\text{COOH} \rightleftharpoons -\text{COO}^- + \text{H}^+$	3 - 4,5
histidine	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2 \text{---} \text{C}_5\text{H}_3\text{N}_2^+ \rightleftharpoons -\text{CH}_2 \text{---} \text{C}_5\text{H}_3\text{N}_2 + \text{H}^+ \\ \text{+HN} \quad \text{NH} \qquad \qquad \text{N} \quad \text{NH} \end{array} $	6
amine terminale	$-\text{NH}_3^+ \rightleftharpoons -\text{NH}_2 + \text{H}^+$	8,5 - 9,5
cystéine	$-\text{SH} \rightleftharpoons -\text{S}^- + \text{H}^+$	7 - 8,5
tyrosine	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{OH} \rightleftharpoons -\text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O}^- + \text{H}^+ \end{array} $	10 - 11
lysine	$-\text{NH}_3^+ \rightleftharpoons -\text{NH}_2 + \text{H}^+$	10 - 11
arginine	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{NH}_2^+ \quad \text{H} \quad \text{NH} \\ \text{---} \text{N} \text{---} \text{C} \rightleftharpoons \text{---} \text{N} \text{---} \text{C} + \text{H}^+ \\ \quad \text{NH}_2 \quad \quad \quad \quad \text{NH}_2 \end{array} $	12

Dans une protéine
 varie avec le
 microenvironnement
 de 3 à 9



Propriétés physicochimiques

hydrophobicité

De par leur composition chimique, certains acides aminés ont tendance à éviter le contact de l'eau.

Ces 4 acides aminés sont dits neutres.

Ce groupe d'acides aminés est dit polaire.

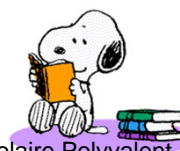
Ces acides aminés sont chargés.

Nom	Index hydrophobicité
Isoleucine	4,5
Valine	4,2
Leucine	3,8
Phénylalanine	2,8
Cystéine	2,5
Méthionine	1,9
Alanine	1,8
Glycine	-0,4
Thréonine	-0,7
Tryptophane	-0,9
Sérine	-0,8
Tyrosine	-1,3
Proline	-1,6
Histidine	-3,2
Glutamate	-3,5 (-)
Glutamine	-3,5
Aspartate	-3,5 (-)
Asparagine	-3,5
Lysine	-3,9 (+)
Arginine	-4,5 (+)

Échelle d'hydrophobicité

selon Kyte et Doolittle (1982)

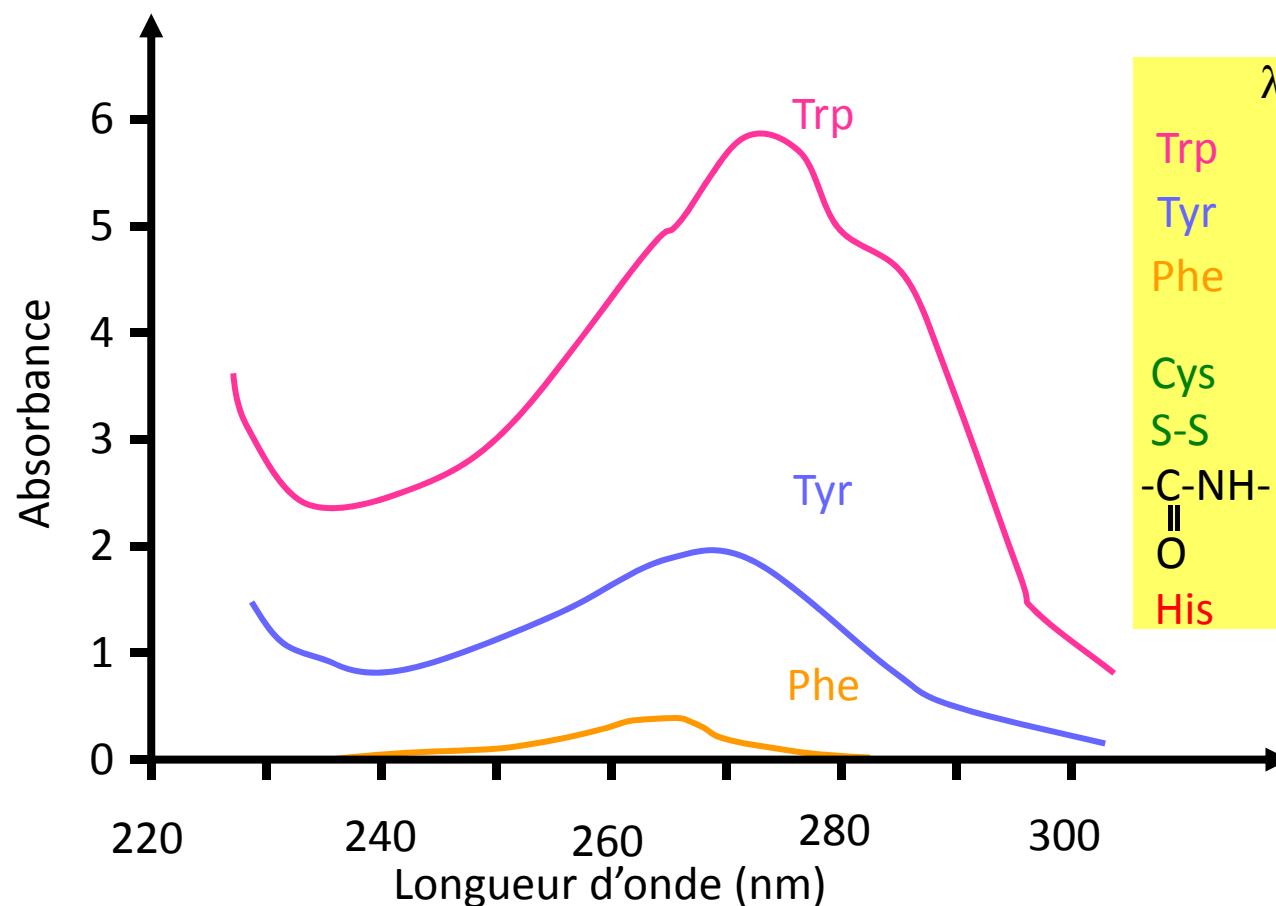
Journal of Molecular Biology 157, 105-132



Propriétés physicochimiques

Propriétés spectrales

Solutions de tryptophane, tyrosine et phénylalanine à 1 mM



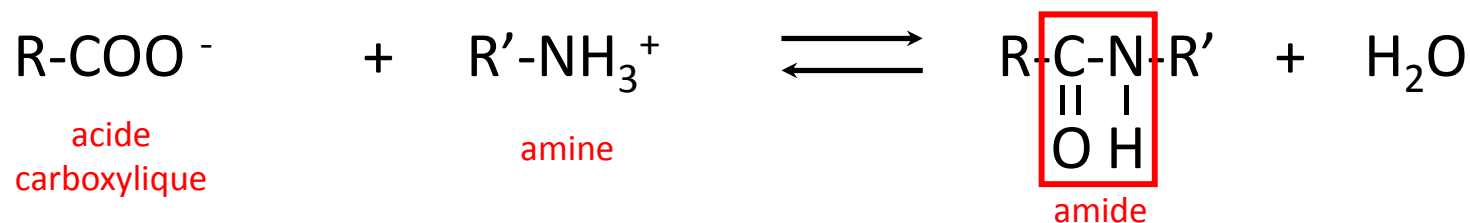
	λ_{\max} (nm)	ϵ (M ⁻¹ .cm ⁻¹)
Trp	278	5600
Tyr	275	1340
Phe	258	195
Cys S-S	248	345
-C(=O)-NH-	<200	
His	211	

On détecte très souvent la présence de protéines dans un milieu par mesure de l'absorbance à 280 nm.

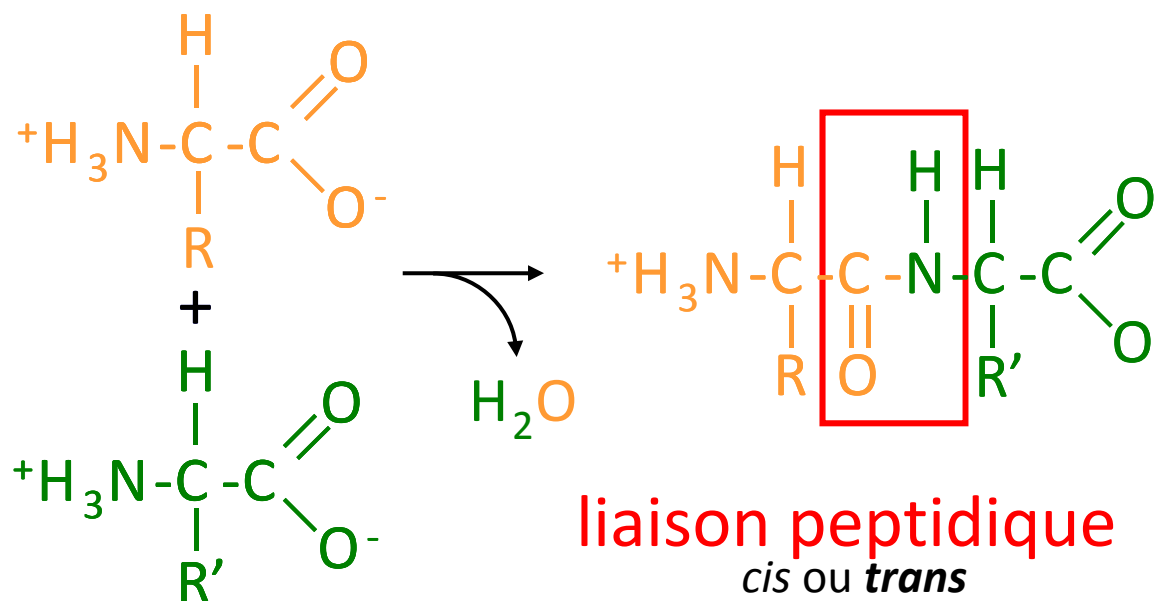


Liaison peptidique

Rappels de chimie

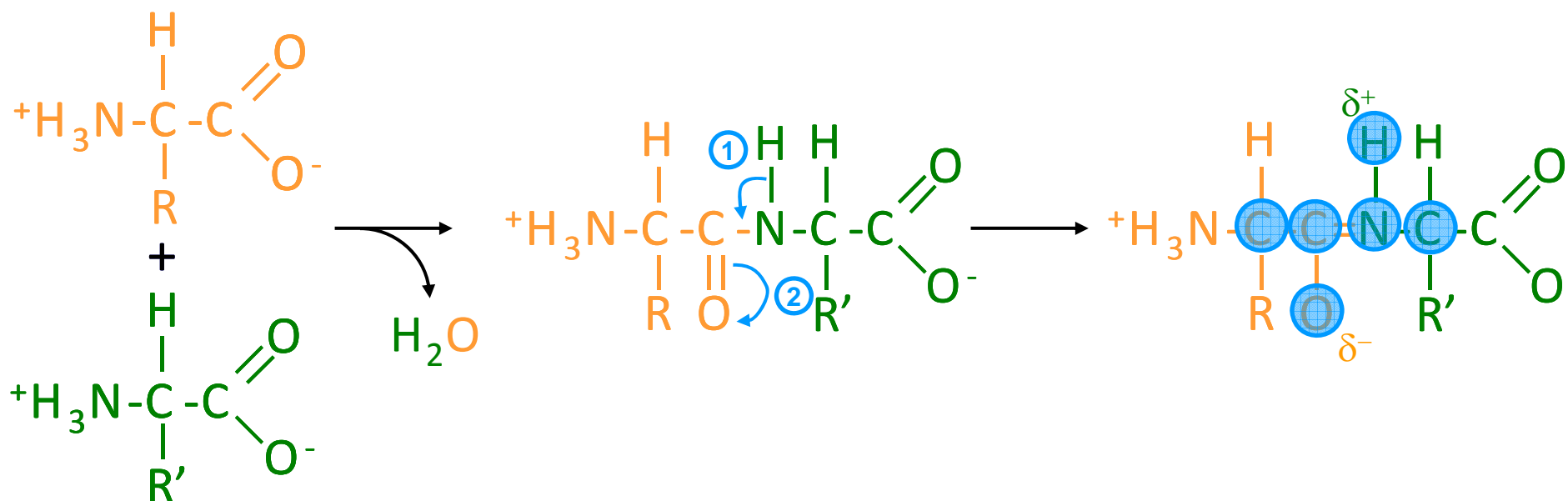


Les acides aminés sont des molécules bifonctionnelles.



Liaison peptidique

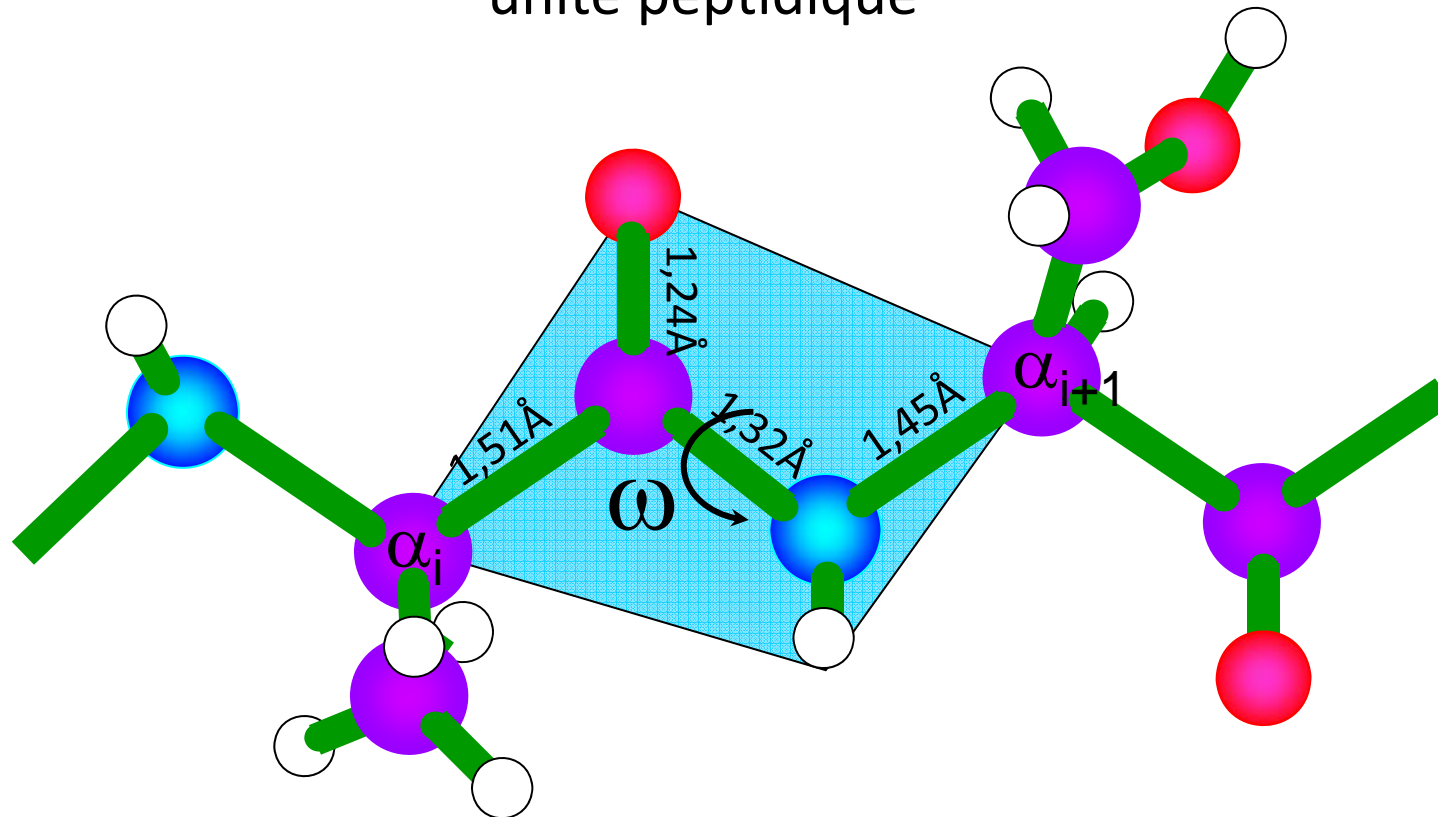
La liaison peptidique a les caractéristiques d'une double liaison.



Les six atomes sont dans le même plan de l'espace...

Liaison peptidique

unité peptidique



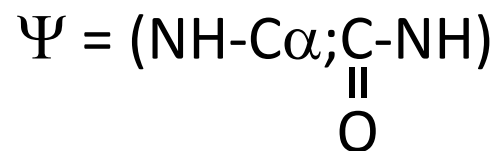
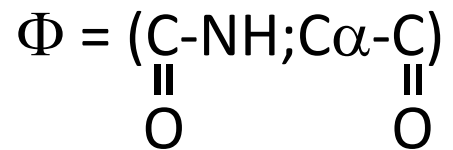
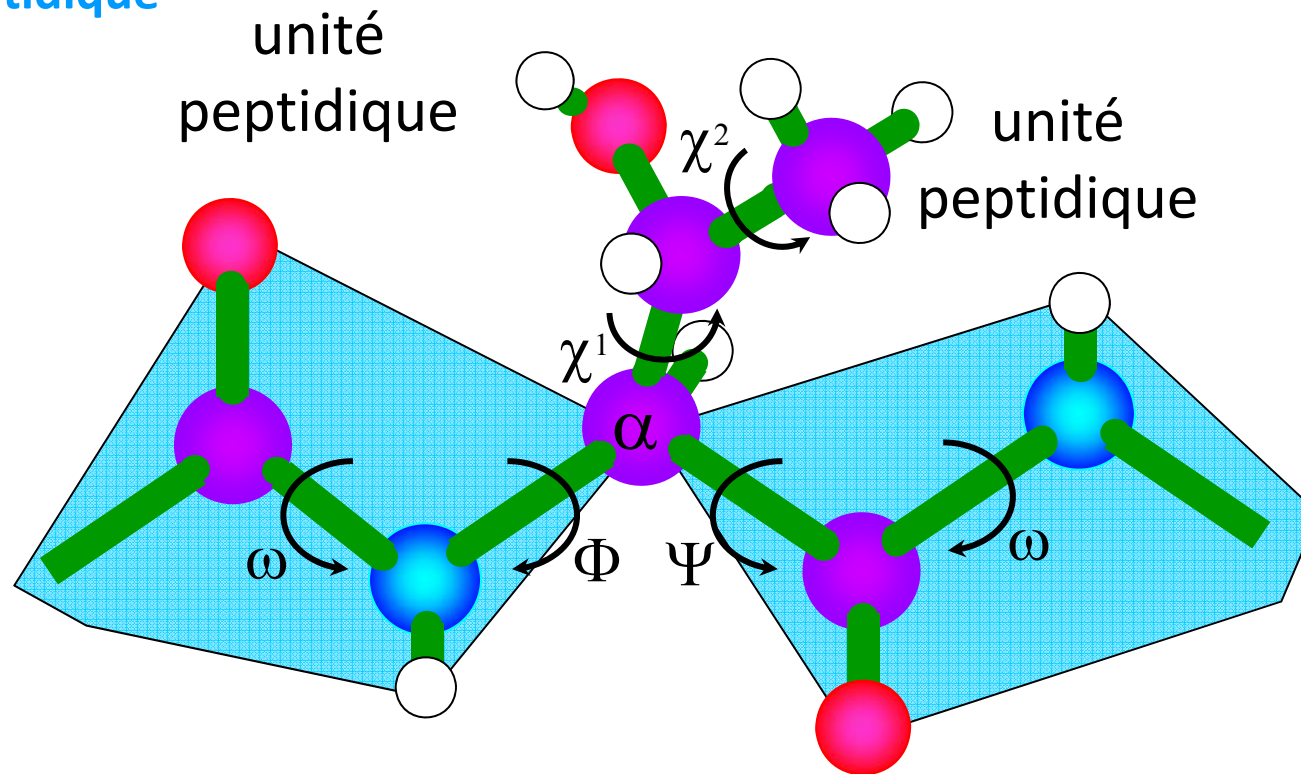
○ hydrogène

● oxygène

● carbone

● azote

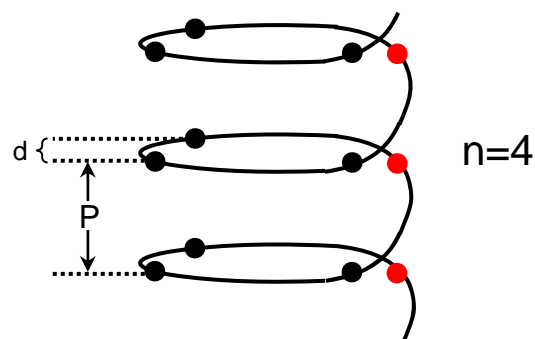
Liaison peptidique



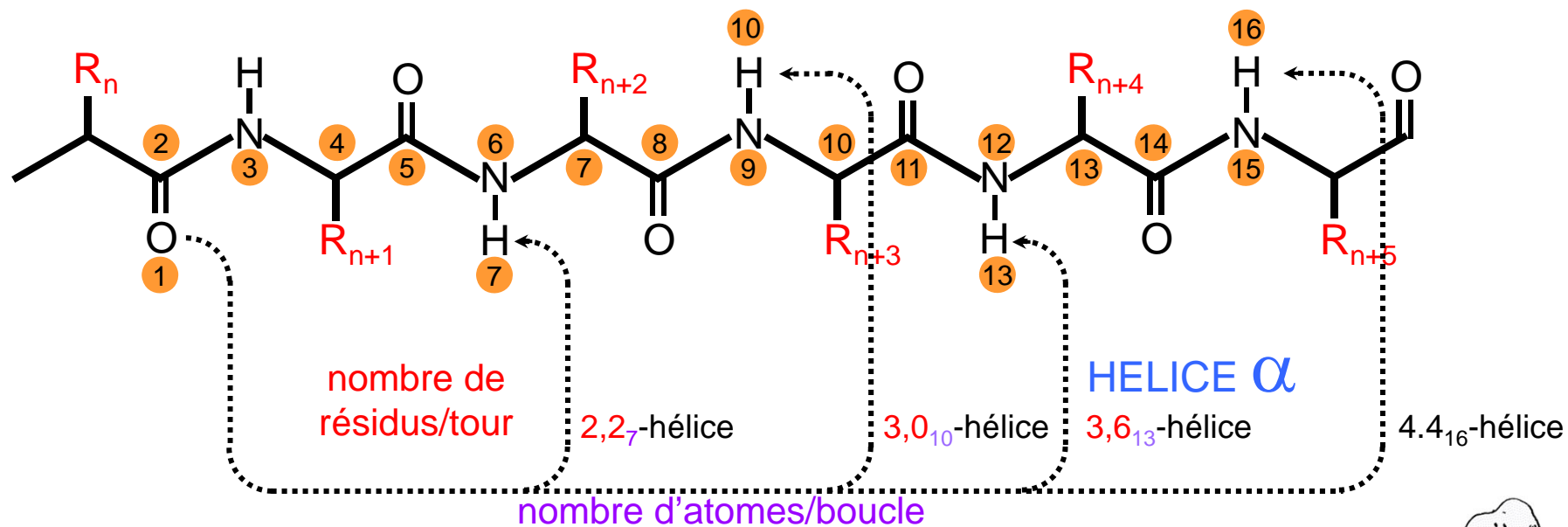
χ = chaîne latérale

Structures secondaires

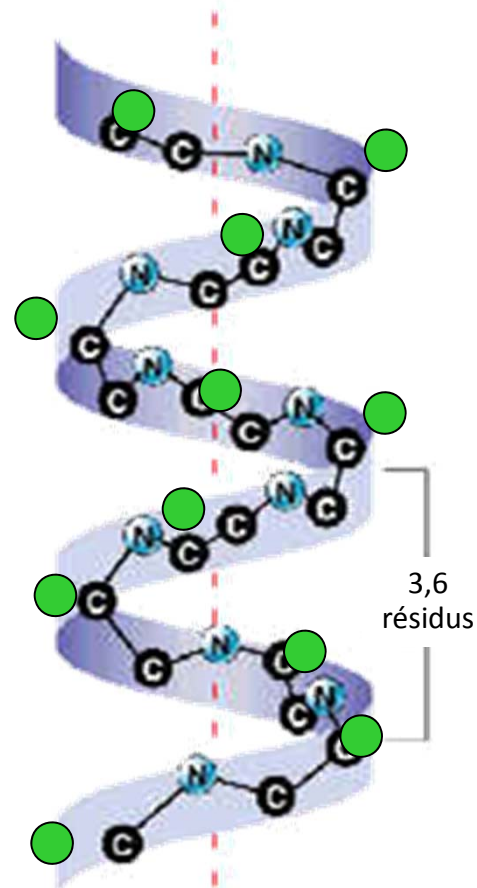
d = élévation



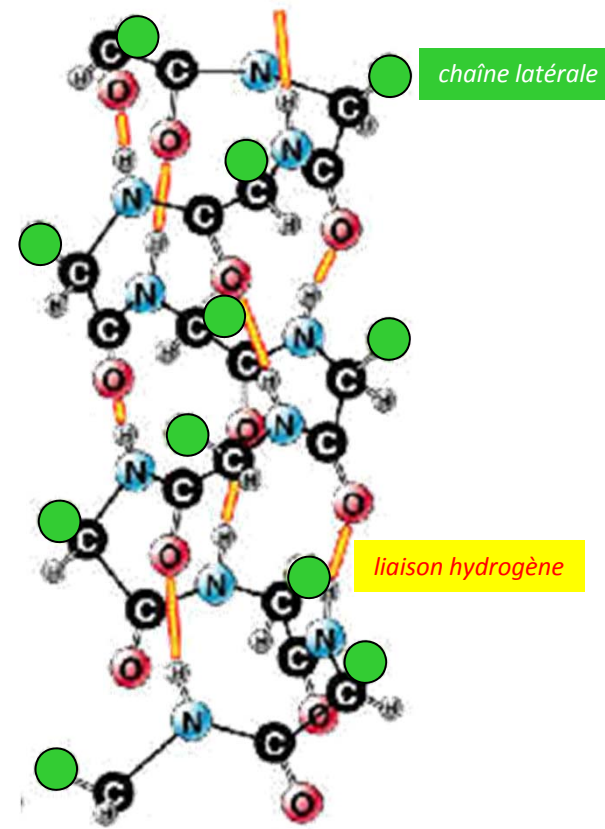
	α - helix	3_{10} -helix	$2,2_7$ -band	hélice polyprolines	feuillets β antiparallèles
ϕ	-57° (-44°)	-49° (-74°)	-75°	-77°	-140°
ψ	-47° (-67°)	-26° (-4°)	70°	146°	35°
n	3,61	3,00	2,00	3,00	2,00
d [Å]	1,50	2,00	2,80	3,12	3,47
P [Å]	5,41	6,00	5,60	9,36	6,95



Structures secondaires



N-term.

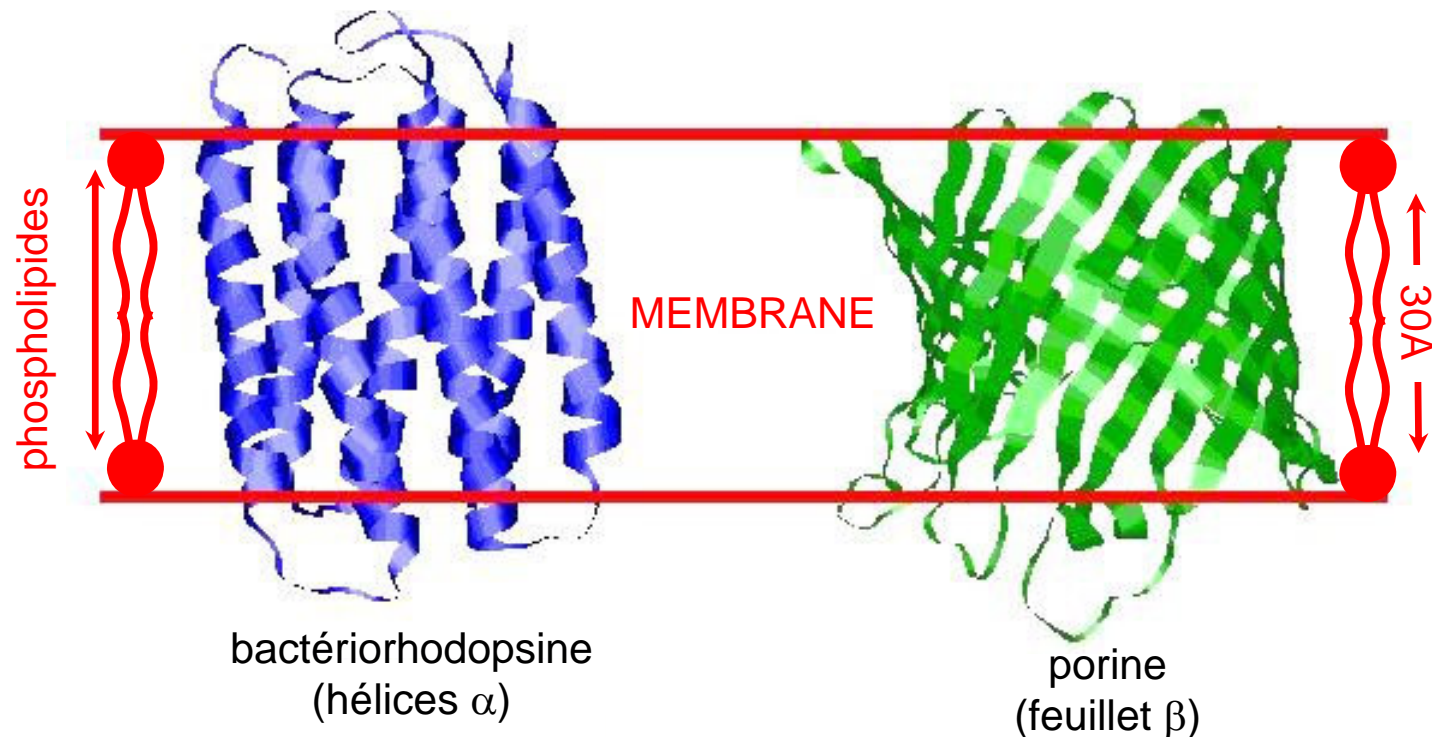


C-term.

HELICE α

Structures secondaires

PROTEINES MEMBRANAIRES



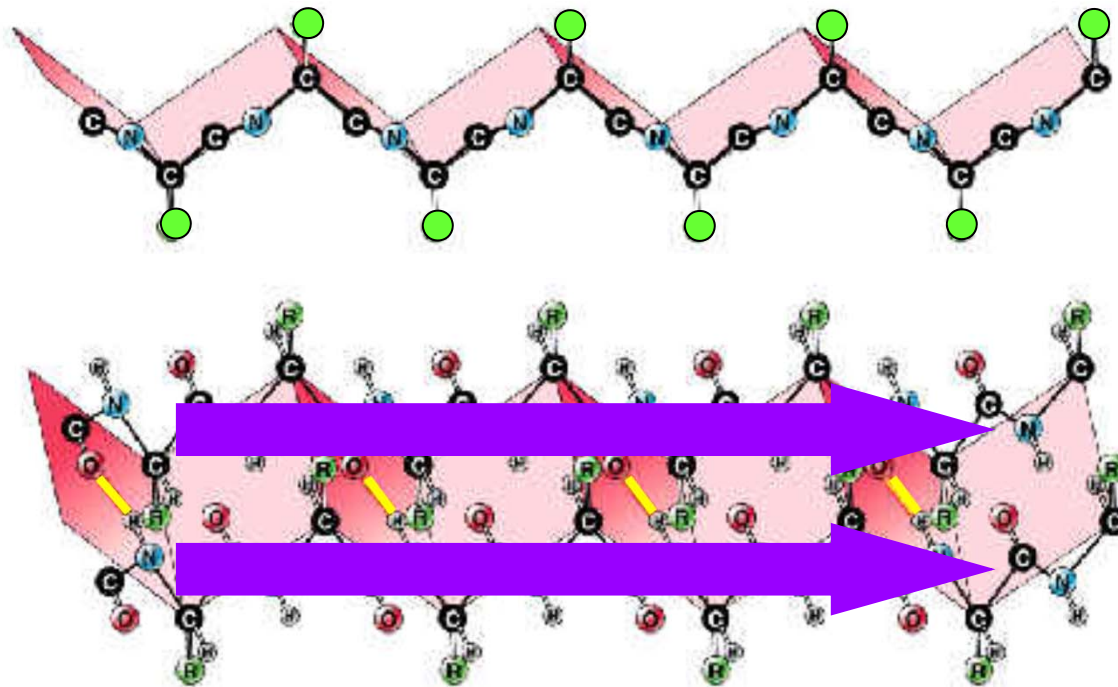
3 nm / 0,15 nm / a.a. = 20 résidus en hélice α pour traverser.

Si c'est une hélice 3_{10} alors 15 résidus suffisent (0,2 nm entre 2 résidus).

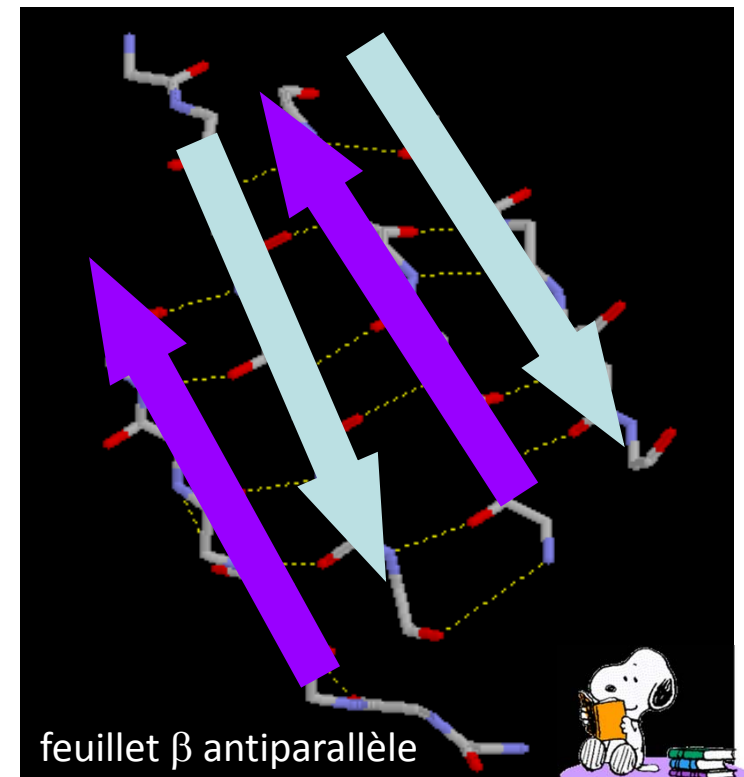
Si c'est un feuillet plissé, 8 à 9 résidus suffisent (0,35 nm entre 2 résidus).

Structures secondaires

La **fibroïne** est une protéine sécrétée par le *Bombyx mori* (ver à soie) qui donnera le fil de soie. Cette protéine est constituée essentiellement de **feuilletés plissés β** .

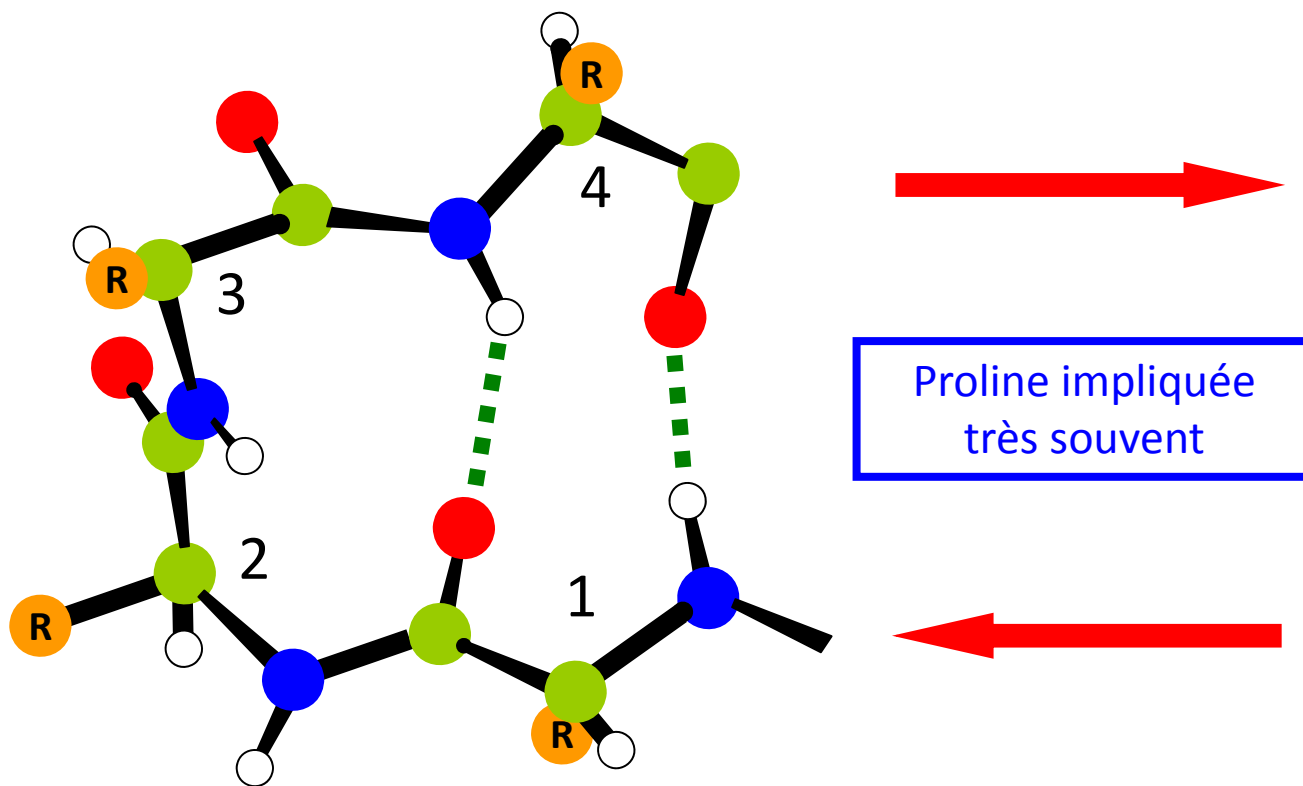


Feuillet β parallèle



feuillet β antiparallèle

Structures secondaires



Structure tertiaire

La structure tertiaire : **organisation des structures secondaires entre elles.**

➔ apparition de **liaisons** hydrogène, ioniques, d'effet hydrophobe et parfois de ponts disulfure.

La structure tertiaire : **structure 3D** de la protéine.

Une structure tertiaire n'est pas figée : elle se tord, se déforme sous l'effet de la fixation d'une molécule (ligand) ou sous l'effet de la variation d'un paramètre physico-chimique (pH, température).

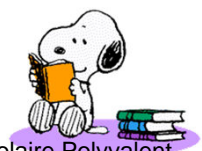
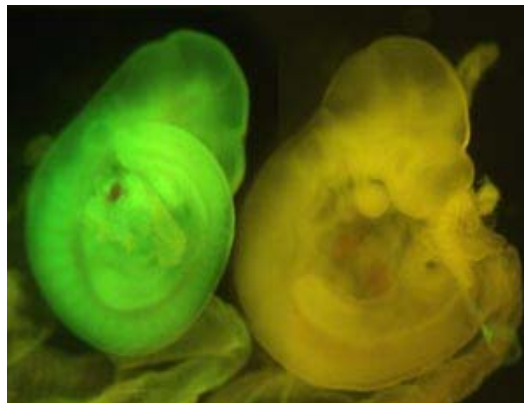
Structure tertiaire



myoglobine



Green Fluorescent Protein



Structure quaternaire

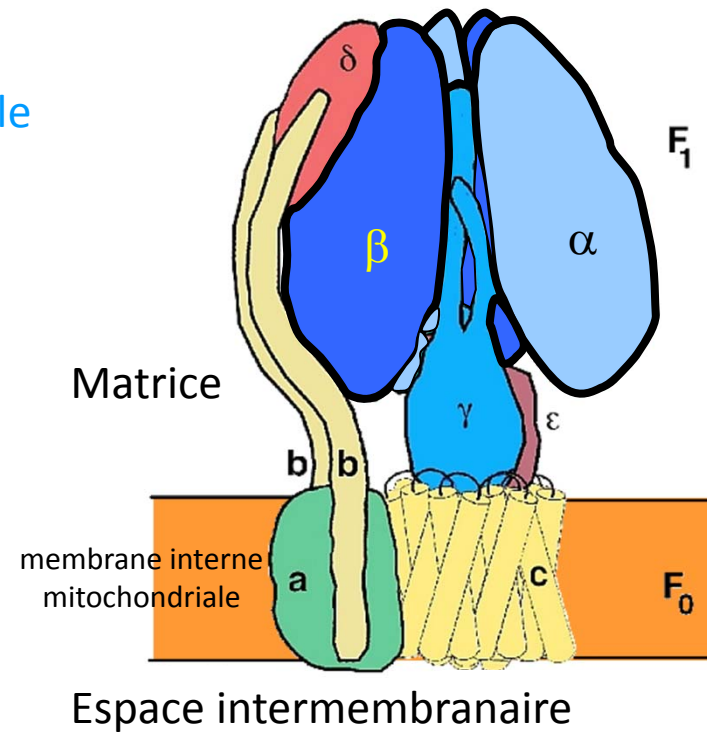
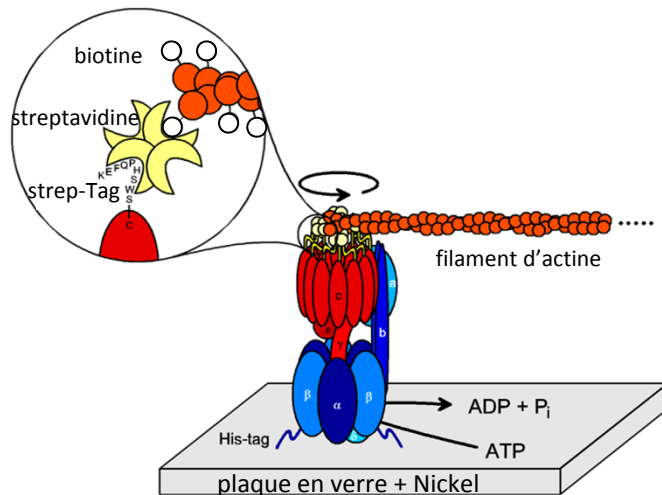
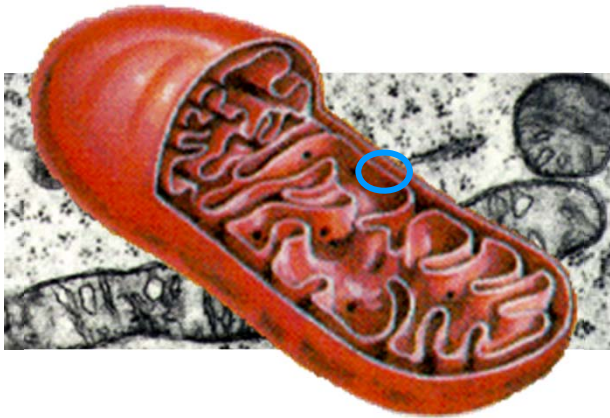
La structure quaternaire : **association de plusieurs chaînes protéiques** identiques ou différentes.

On obtient donc des homo- ou hétéro-polymères.

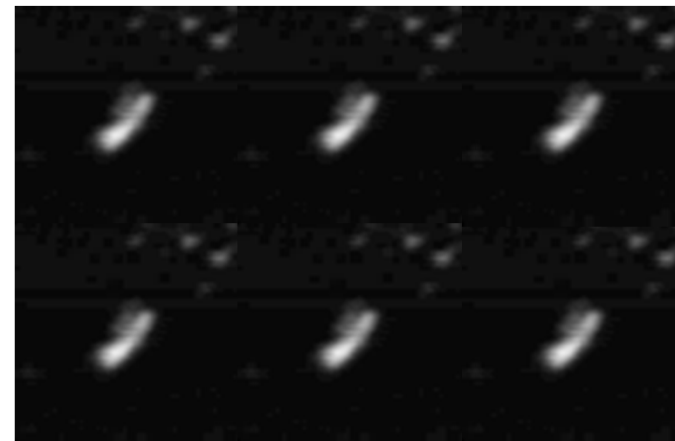
Certains hétéro-polymères sont très complexes comme l'ATPase mitochondriale.

Structure quaternaire

Exemple de l'ATPase synthétase mitochondriale



Caméra à 120 images /sec



PARTIE LIPIDES

Introduction

I- Nature et propriétés des acides gras

- 1- Généralités
- 2- Nomenclature
- 3- Acides gras saturés
- 4- Acides gras insaturés
- 5- Propriétés physicochimiques

II-Structure des principaux lipides membranaires

- 1- Glycéroglycolipides
- 2- Sphingolipides
- 3- Stérols

III-Structure des lipides non membranaires

- 1- Lipides contenant des acides gras
- 2- Lipides issus d'unités isoprène



INTRODUCTION

λίπος : graisse

Propriétés communes :

- peu ou pas solubles dans l'eau
- solubilité élevée dans les solvants organiques non polaires (chloroforme, éther éthylique, cyclohexane,...)

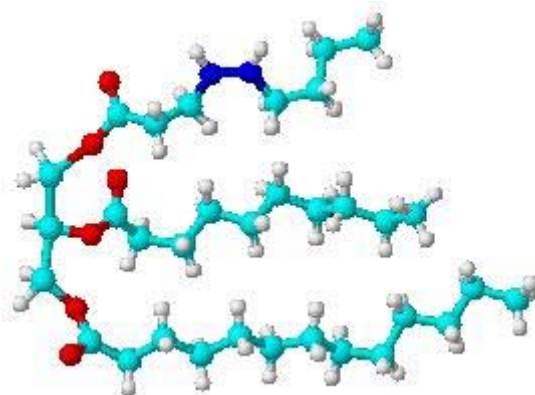
Les graisses, les huiles, certaines vitamines et hormones ainsi que la plupart des constituants non protéiques des membranes biologiques sont des lipides.

Fonctions biologiques diverses :

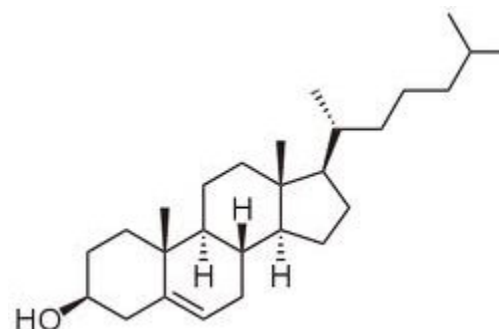
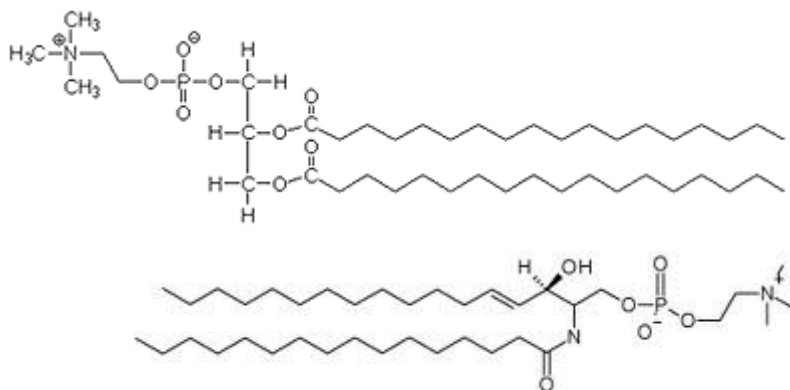
stockage d'énergie
rôle structurale dans les membranes biologiques
transport de l'informations (hormones)
catalyse de réactions enzymatiques (vitamines)

INTRODUCTION

Lipides de stockages : triglycérides



Lipides membranaires : phospholipides, sphingosines, cholestérol



Nature et propriétés des acides gras

Généralités

Acides organiques à longue chaîne hydrocarbonée

formule générale : $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{COOH}$

à pH physiologique : $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{COO}^-$

$n > 2$

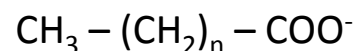
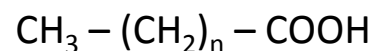
en général, n pair, $14 \leq n \leq 24$

modifications de la chaîne aliphatique : insaturation, hydroxylation, ramification

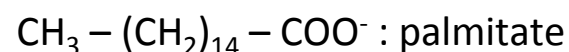
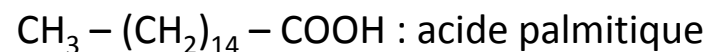
Nature et propriétés des acides gras

Nomenclature

Formule générale, structure semi développée plane :



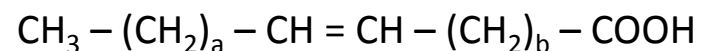
Exemple pour $n = 14$:



C_{16:0}

nombre de doubles liaisons
 nombre total d'atome de C

Formule générale (acide gras monoinsaturé)



en général : **C_{n:1} Δ^p**

en nutrition : **série ω**

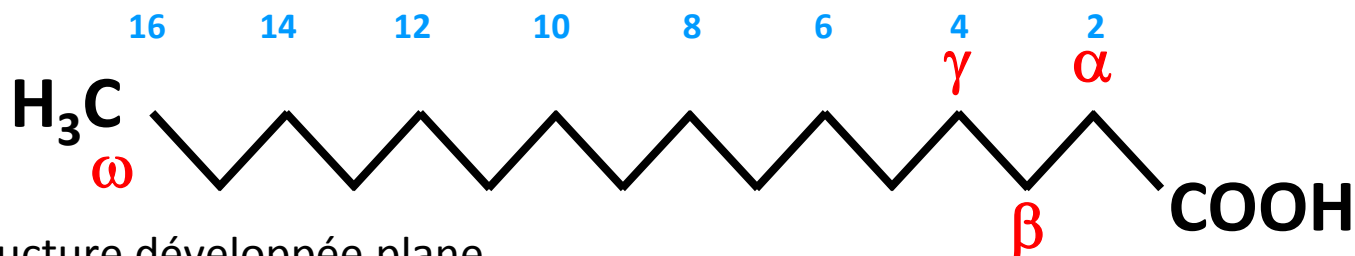
Numéro du 1^{er} carbone portant l'insaturation
 Symbole d'une insaturation



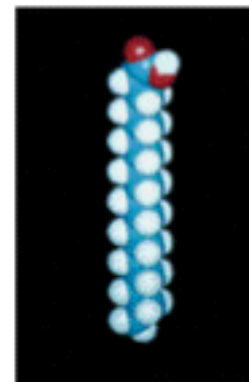
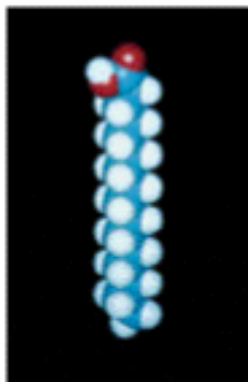
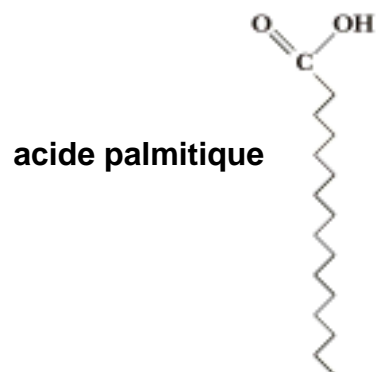
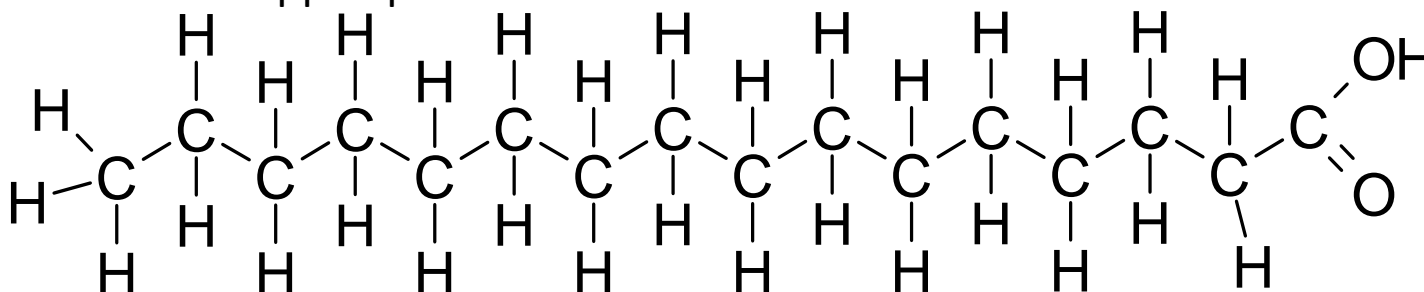
Nature et propriétés des acides gras

acides gras saturés

structure schématique de l'acide palmitique :



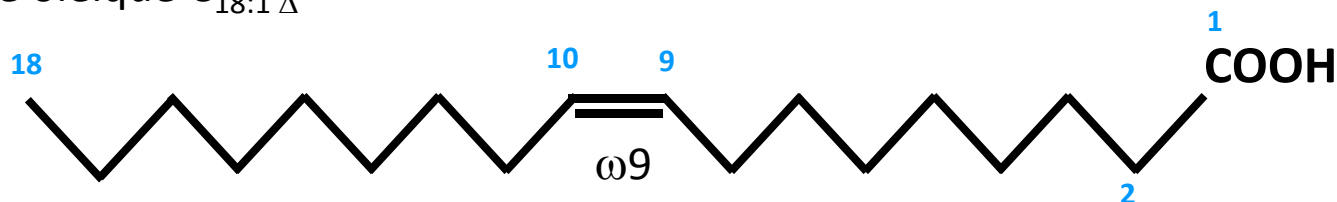
structure développée plane



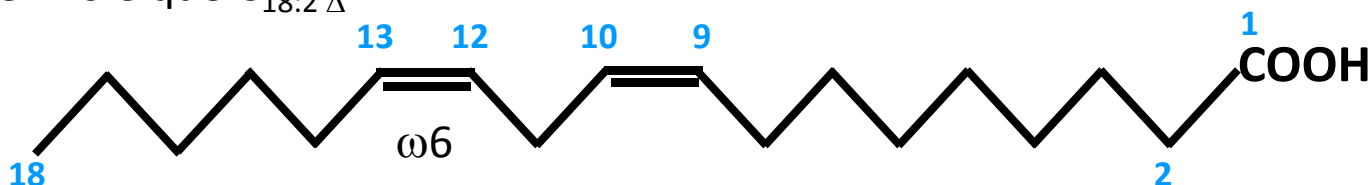
Nature et propriétés des acides gras

acides gras insaturés

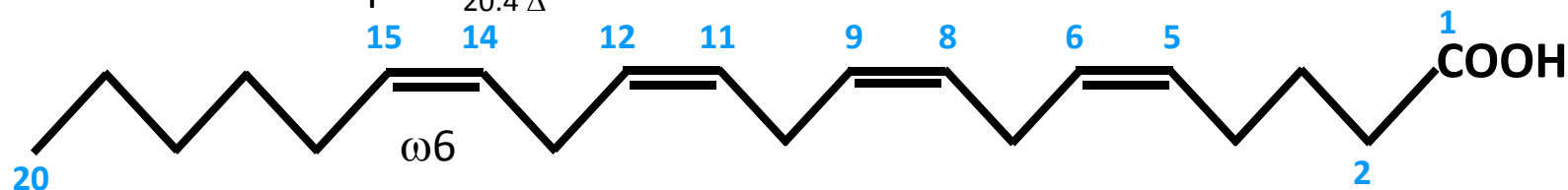
acide oléique $C_{18:1} \Delta^9$



acide linoléique $C_{18:2} \Delta^{9,12}$



acide arachidonique $C_{20:4} \Delta^{5,8,11,14}$

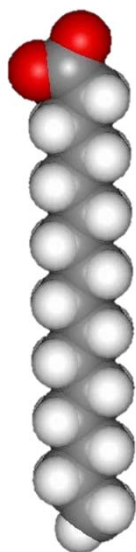


Les doubles liaisons sont **cis**.

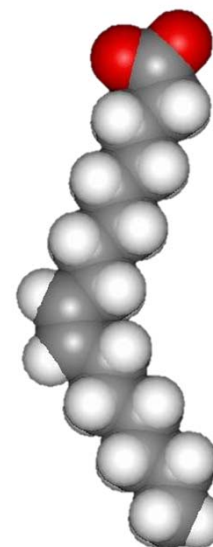
Nature et propriétés des acides gras

acides gras insaturés

La configuration *cis* de la double liaison induit une courbure rigide de la chaîne aliphatique.



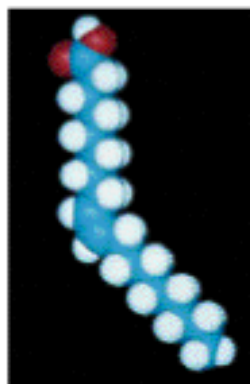
$C_{16:0}$



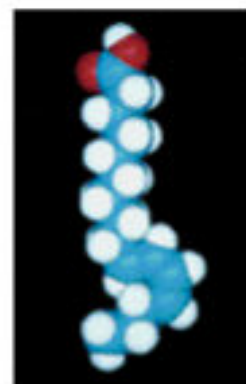
$C_{16:1} \Delta^9$

Nature et propriétés des acides gras

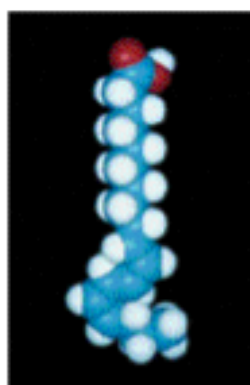
acides gras insaturés



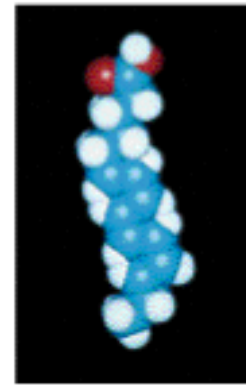
acide oléique



acide linoléique



acide linolénique



acide arachidonique

Nature et propriétés des acides gras

Nomenclature

Structure chimique	Nom systématique
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$	Ac. dodécanoïque
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$	Ac. tétradécanoïque
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$	Ac. hexadécanoïque
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	Ac. 9-hexadécanoïque
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$	Ac. octadécénoïque
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	Ac-9-octadécénoïque
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH})_2-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	Ac. 9,12-octadécadiénoïque
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH})_3-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	Ac. 9,12,15-octadécatriénoïque
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COOH}$	Ac. éicosanoïque
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH})_4-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	Ac. 5,8,11,14-éicosatétraénoïque
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COOH}$	Ac. tétracosanoïque
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{13}-\text{COOH}$	Ac. 14-tétracosaénoïque



Nature et propriétés des acides gras

Nomenclature

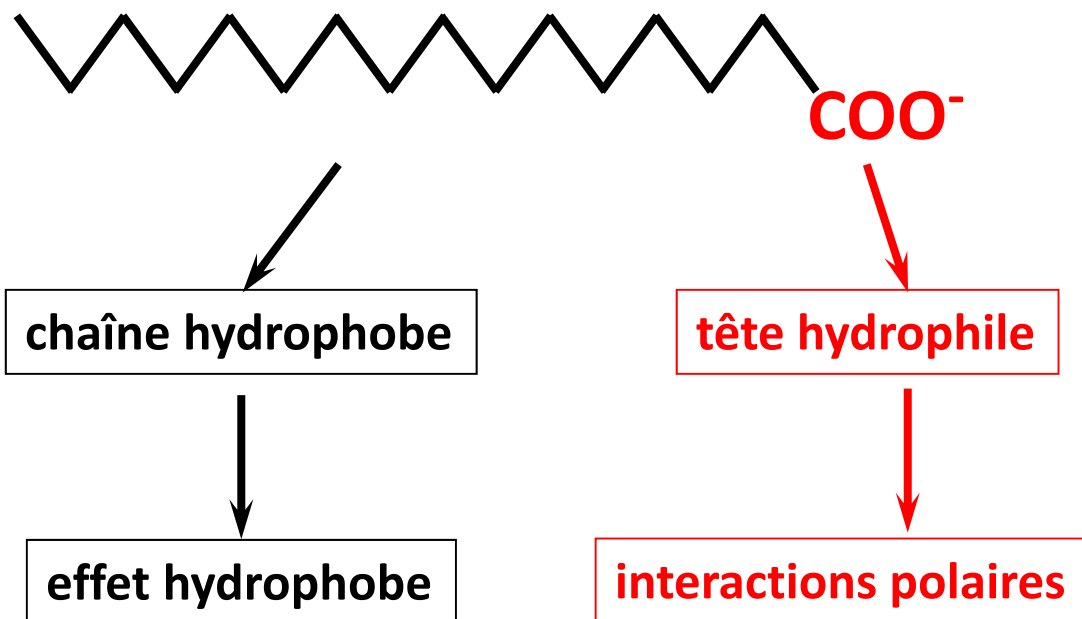
Structure chimique	Nom usuel	Symbole
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$	Ac. laurique	$\text{C}_{12:0}$
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$	Ac. myristique	$\text{C}_{14:0}$
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$	Ac. plamitique	$\text{C}_{16:0}$
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	Ac palmitoléique	$\text{C}_{16:1} \Delta^9$
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$	Ac. stéarique	$\text{C}_{18:0}$
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	Ac. oléique	$\text{C}_{18:1} \Delta^9$
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH})_2-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	Ac. linoléique	$\text{C}_{18:2} \Delta^{9,12}$
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH})_3-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	Ac. linolénique	$\text{C}_{18:3} \Delta^{9,12,15}$
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COOH}$	Ac. arachidique	$\text{C}_{20:0}$
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH})_4-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$	Ac. arachidonique	$\text{C}_{20:4} \Delta^{5,8,11,14}$
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COOH}$	Ac. lignocérique	$\text{C}_{24:0}$
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{13}-\text{COOH}$	Ac. nervonique	$\text{C}_{24:1} \Delta^{14}$



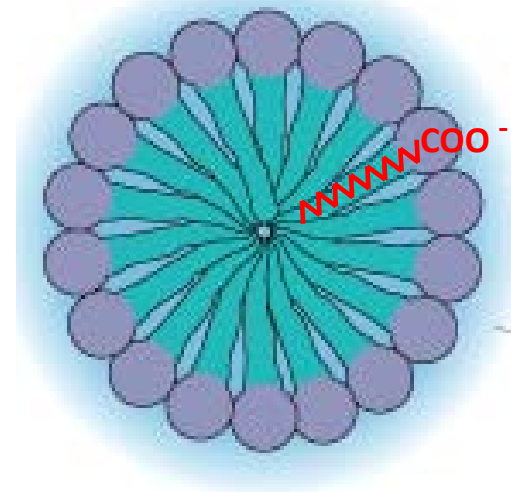
Nature et propriétés des acides gras

Propriétés physico-chimiques : solubilité

Molécules amphiphiles (forme acylate)



Formation de micelles



Nature et propriétés des acides gras

Propriétés physico-chimiques : solubilité

Acide myristique $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$ $\text{C}_{14:0}$

masse moléculaire : 228 Da

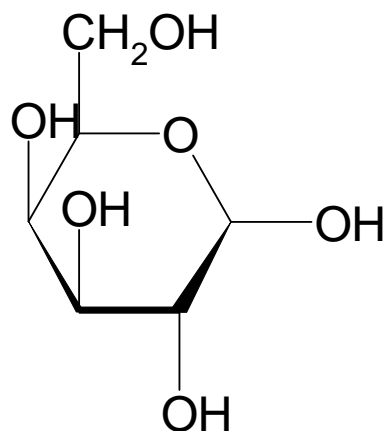
(masse molaire : 228 g.mol^{-1})

Solubilité dans l'eau : $24 \mu\text{g/mL}$

Glucose (180 Da ou 180 g.mol^{-1})

Solubilité dans l'eau : $1\,100\,000 \mu\text{g/mL}$

soit $1,1 \text{ g/mL}$



soit 46 000 fois moins soluble

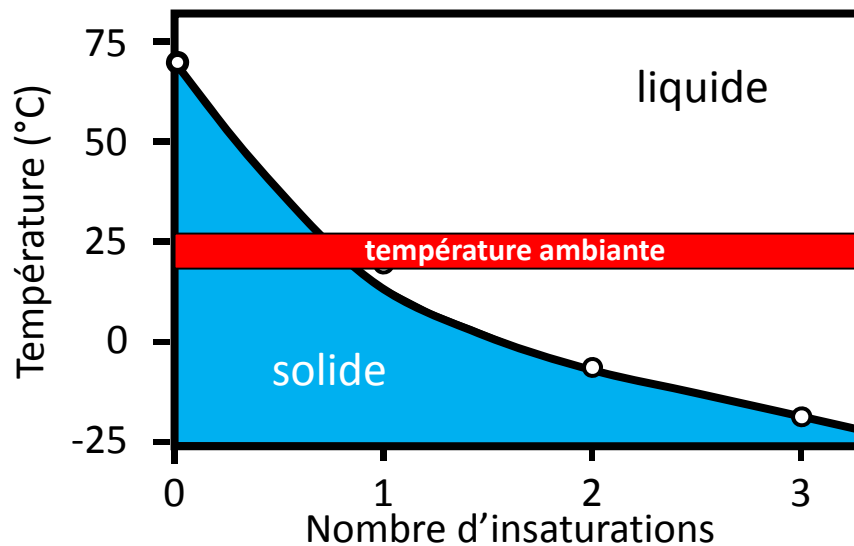
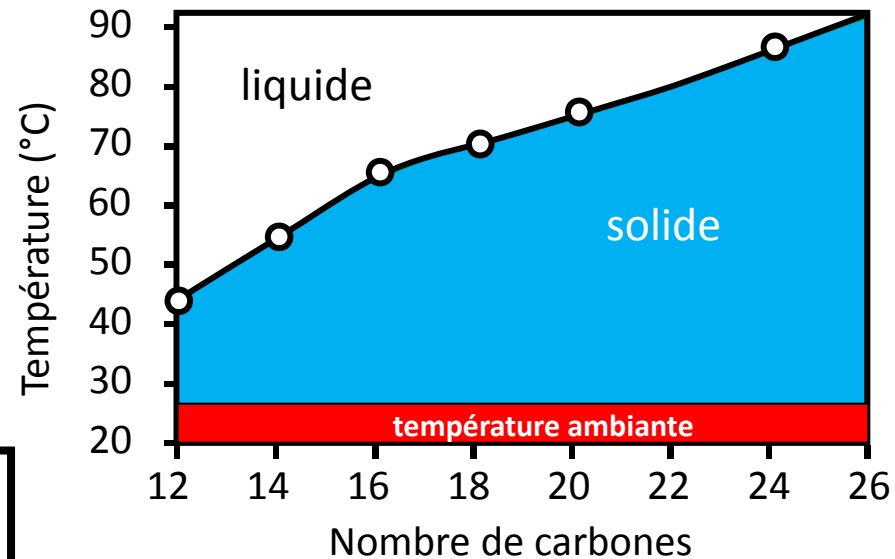
Nature et propriétés des acides gras

Propriétés physico-chimiques : point de fusion



Point de fusion : température de passage de l'état gel à l'état fluide.

1- dépend de la longueur de la chaîne aliphatique



2- dépend du nombre d'insaturations

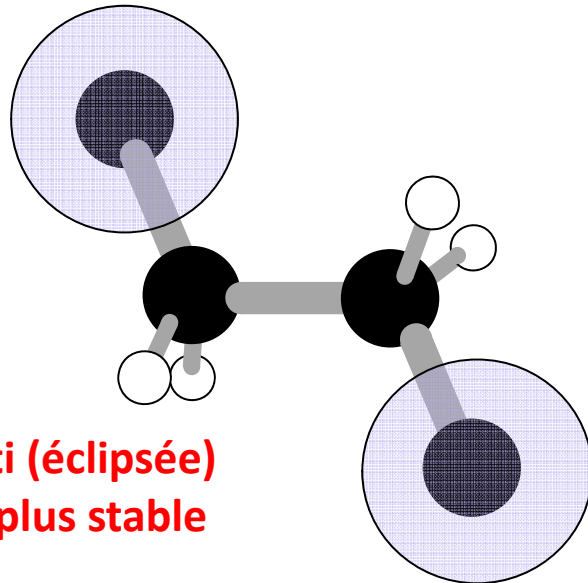


Nature et propriétés des acides gras

Propriétés physico-chimiques : point de fusion



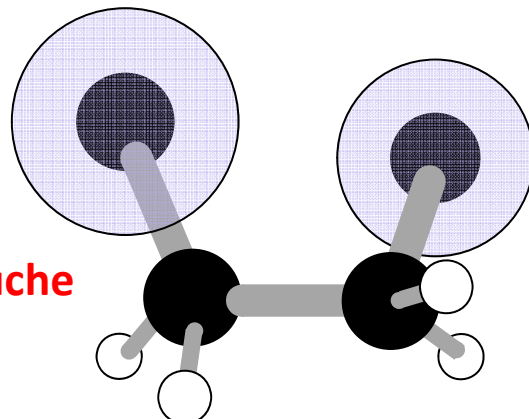
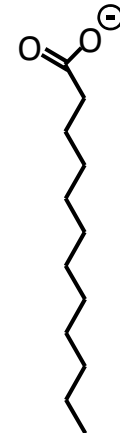
Liberté de rotation des liaisons simples C-C : 2 positions extrêmes appelées **anti** et **gauche**



Basse température

Position **anti** prédominante.

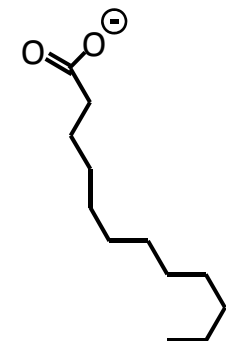
Les acides gras sont **ordonnés** : état **gel**



Température élevée

Position **gauche** prédominante.

Les acides gras sont **désordonnés** : état **fluide**



Structure des principaux lipides membranaires

Ils n'existent quasiment pas à l'état libre, mais sous forme complexes :

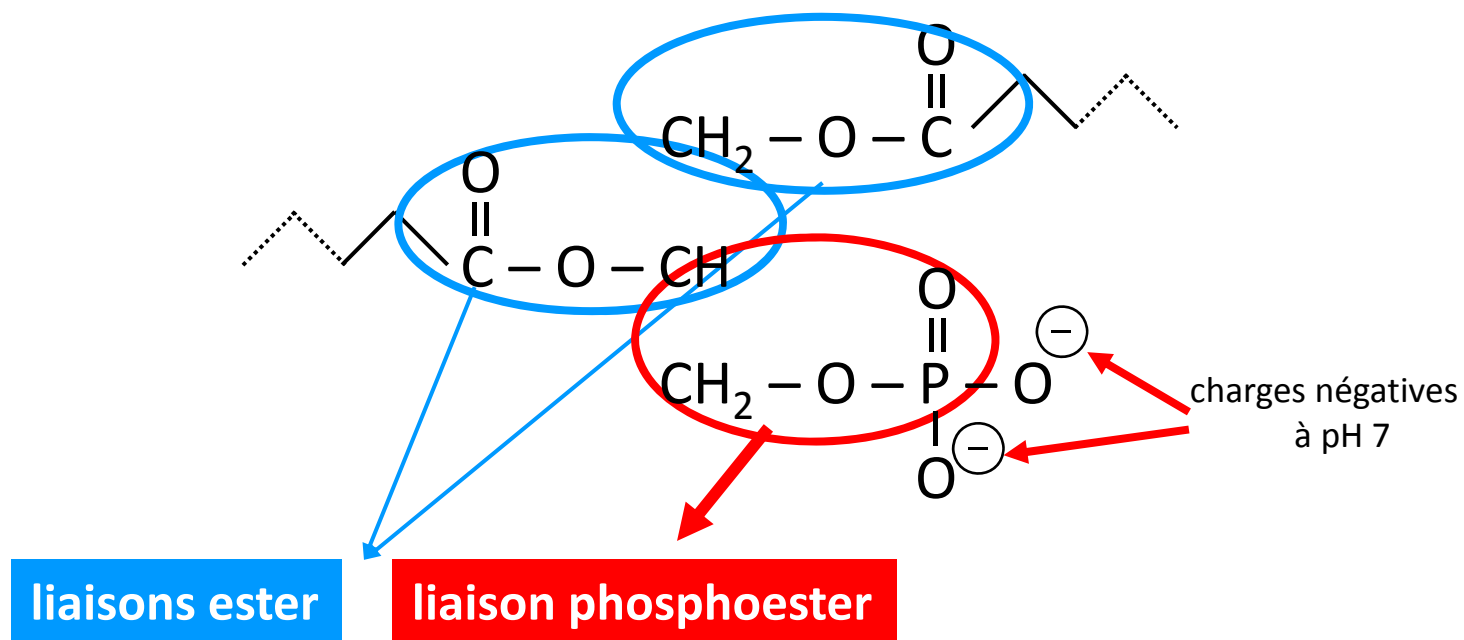
phospholipides (glycérol + 2 acides gras +...)

sphingolipides (sphingosine + 1 acide gras + ...)

triacylglycérols (glycérol + 3 acides gras)

Structure des principaux lipides membranaires

Diacylglycérophospholipides

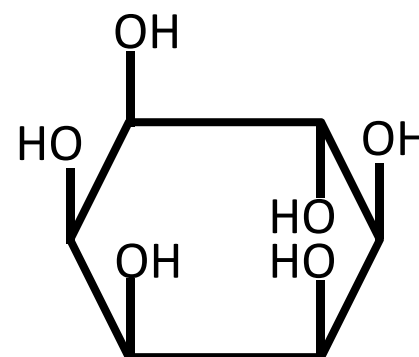
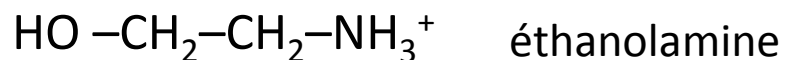
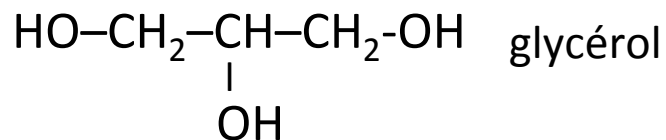
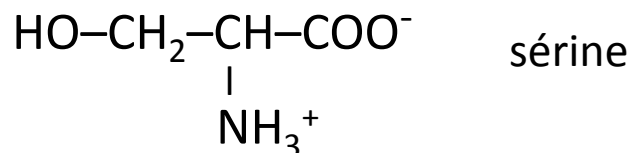


acides phosphatidiques (PA) $q < 0$

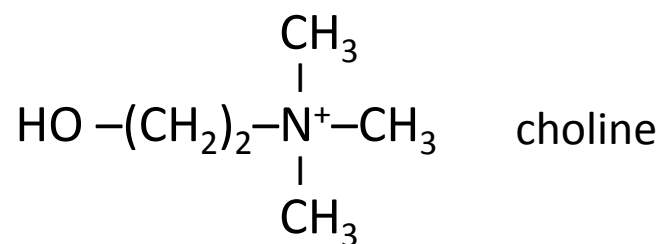
Structure des principaux lipides membranaires

Diacylglycérophospholipides

Le groupement phosphate possède encore 2 fonctions acides libres. Une liaison phosphoester peut être formée avec la fonction alcool des molécules suivantes :

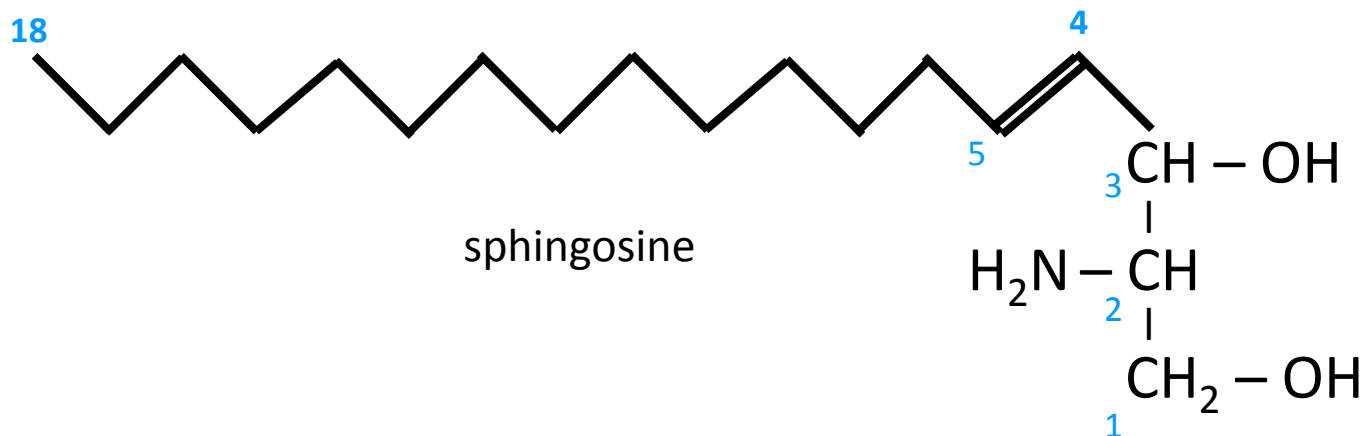


inositol



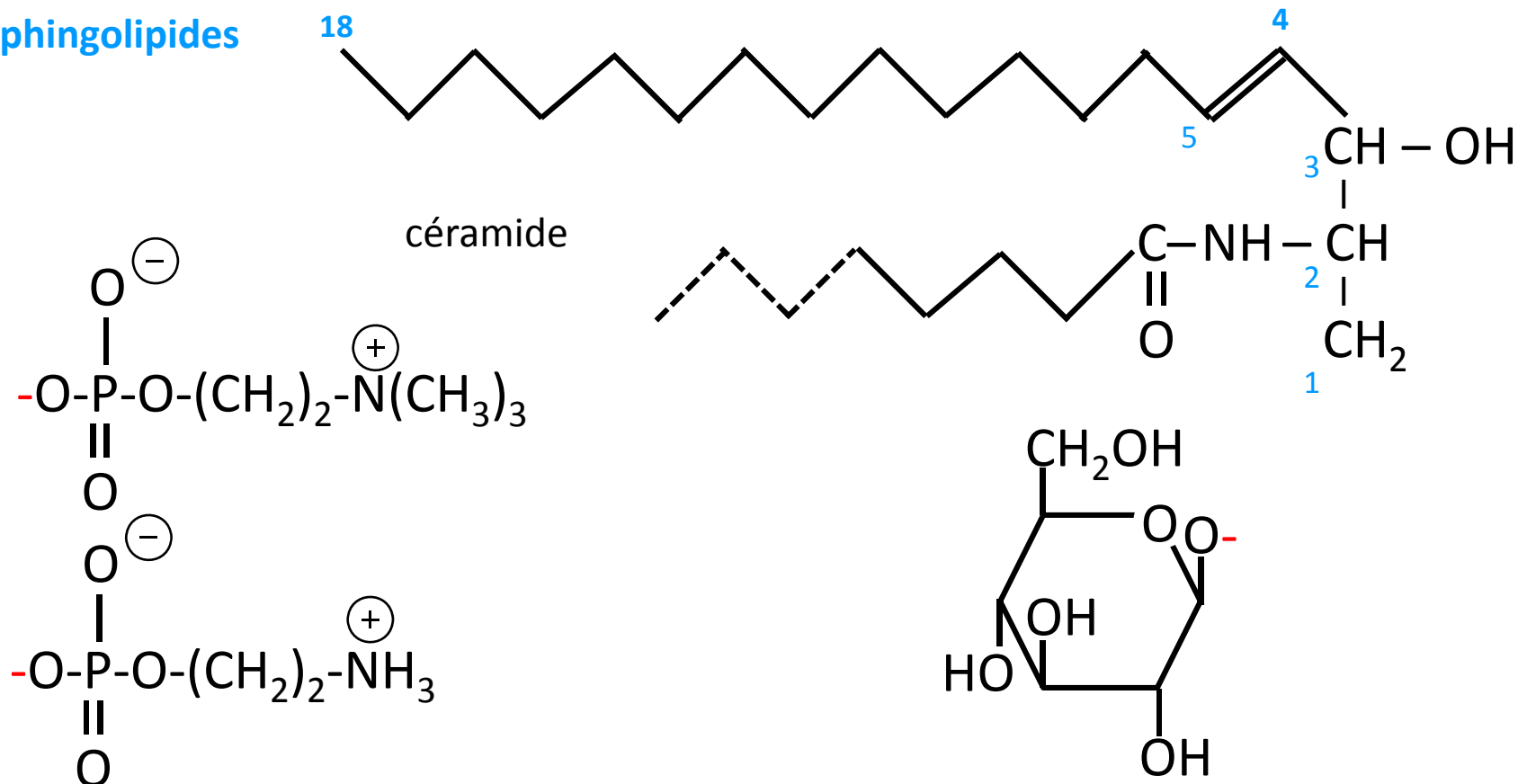
Structure des principaux lipides membranaires

Sphingolipides



Structure des principaux lipides membranaires

Sphingolipides



céramide-1-phosphocholine/éthanolamine
 ou sphingomyéline

cérébrosides : 1 ose (glucose : glucosylcérébroside)
 gangliosides : 3 ou plus résidus osidiques

Structure des principaux lipides membranaires

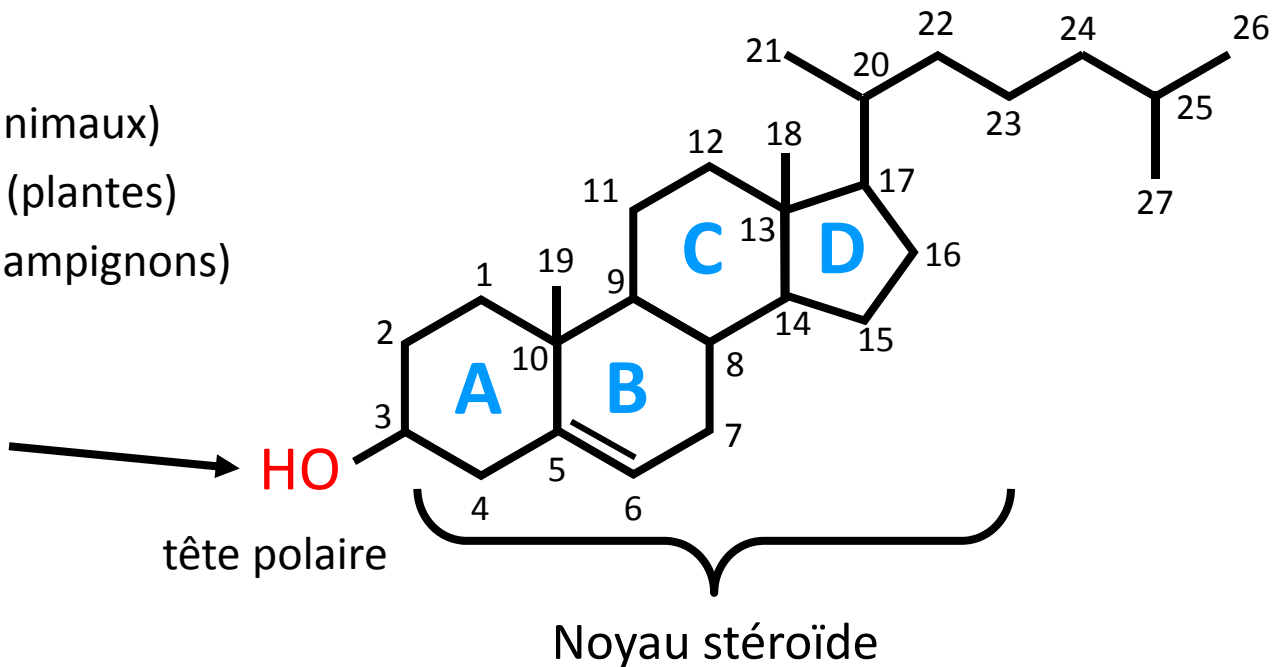
Stérols

Cholestérol (animaux)

Stigmastérols (plantes)

Ergostérol (champignons)

estérification par
des acides gras



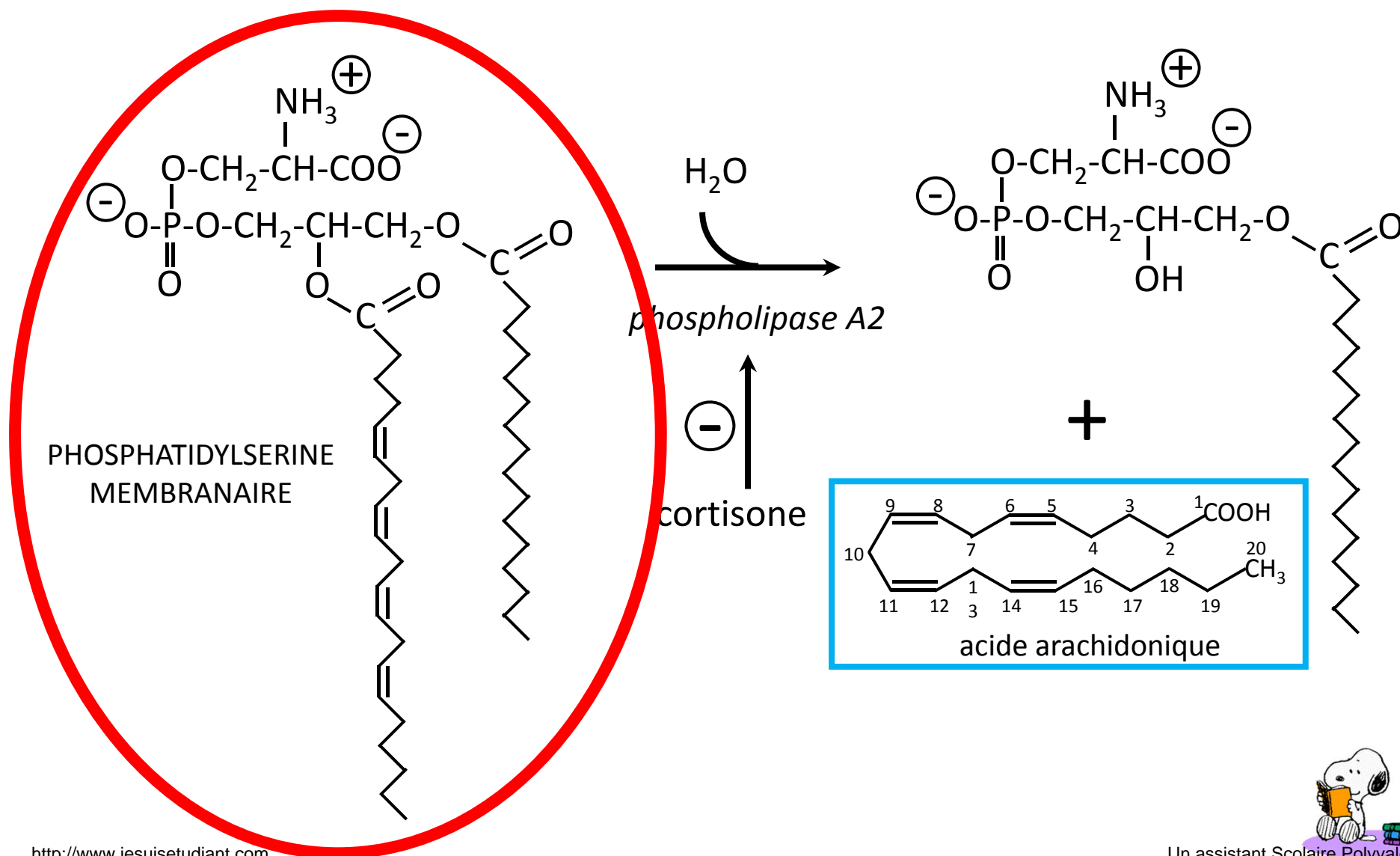
Le cholestérol joue différents rôles dans l'organisme :

- Rôle structural de rigidification des membranes
- Précurseur de synthèse de nombreux composés :
 - Sels biliaires (khole = bile)
 - Hormones



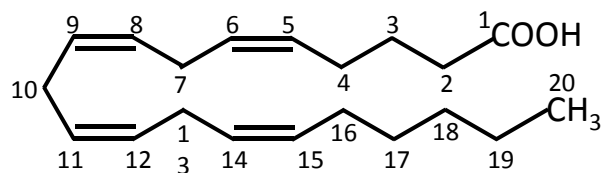
Structure des lipides non membranaires

Les lipides contenant des acides gras : éicosanoïdes

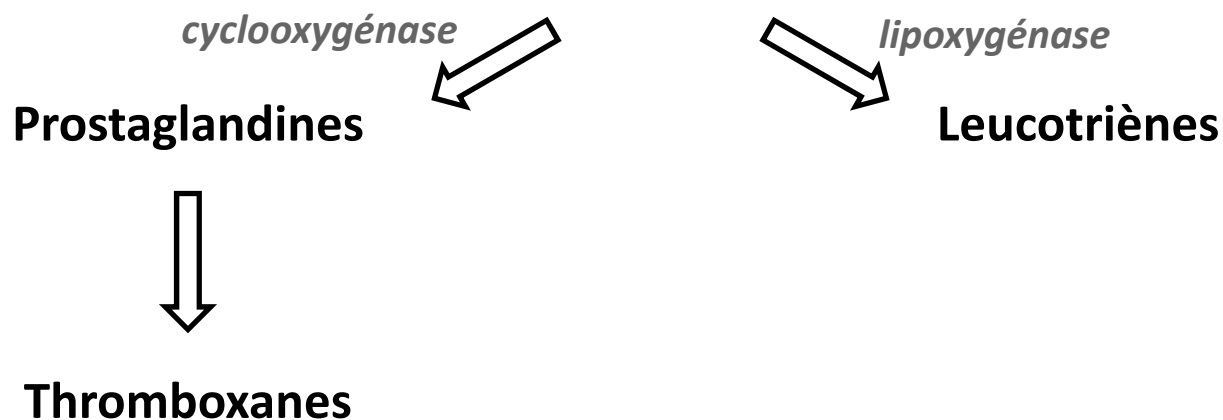


Structure des lipides non membranaires

Les lipides contenant des acides gras : éicosanoïdes

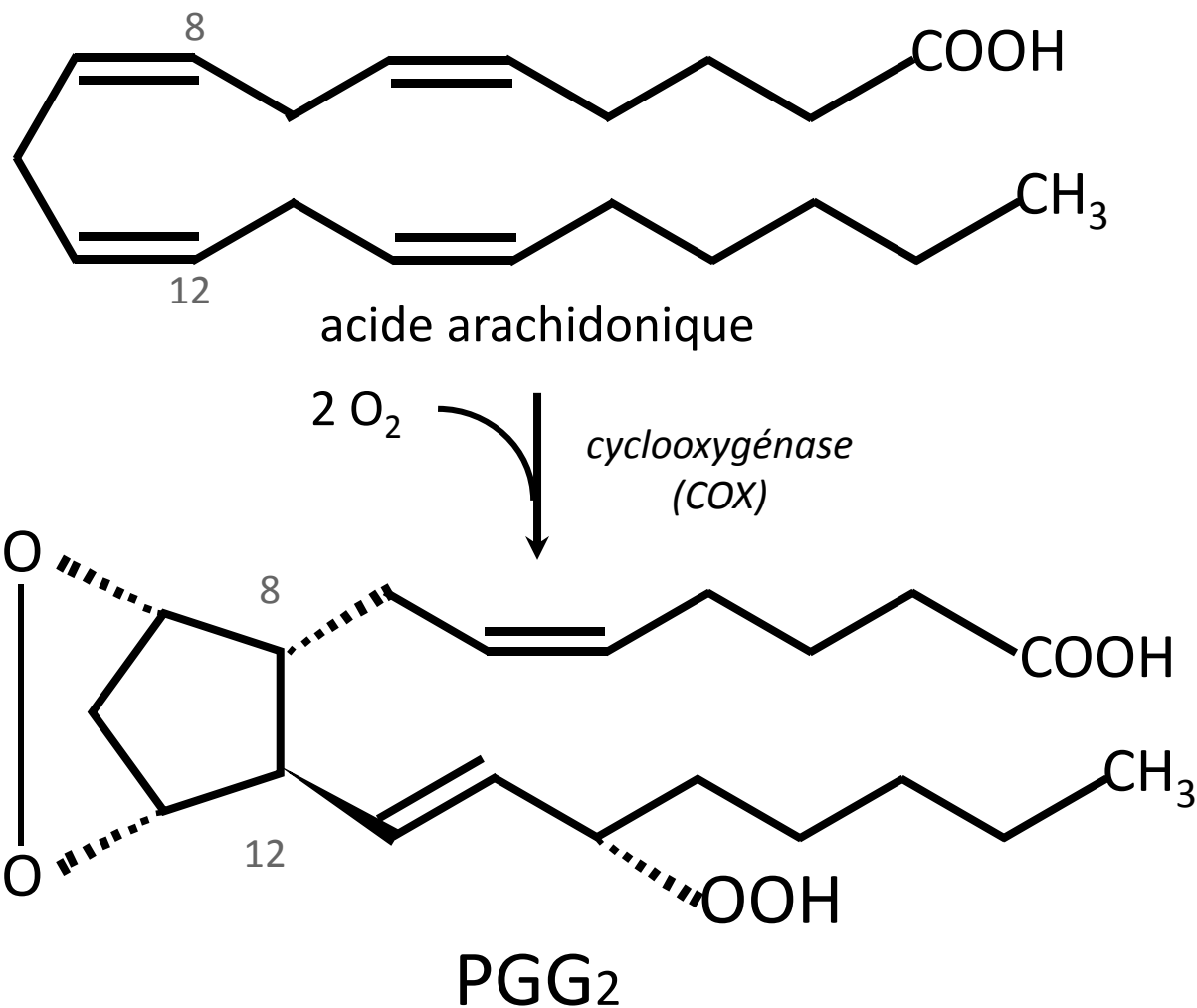


acide arachidonique



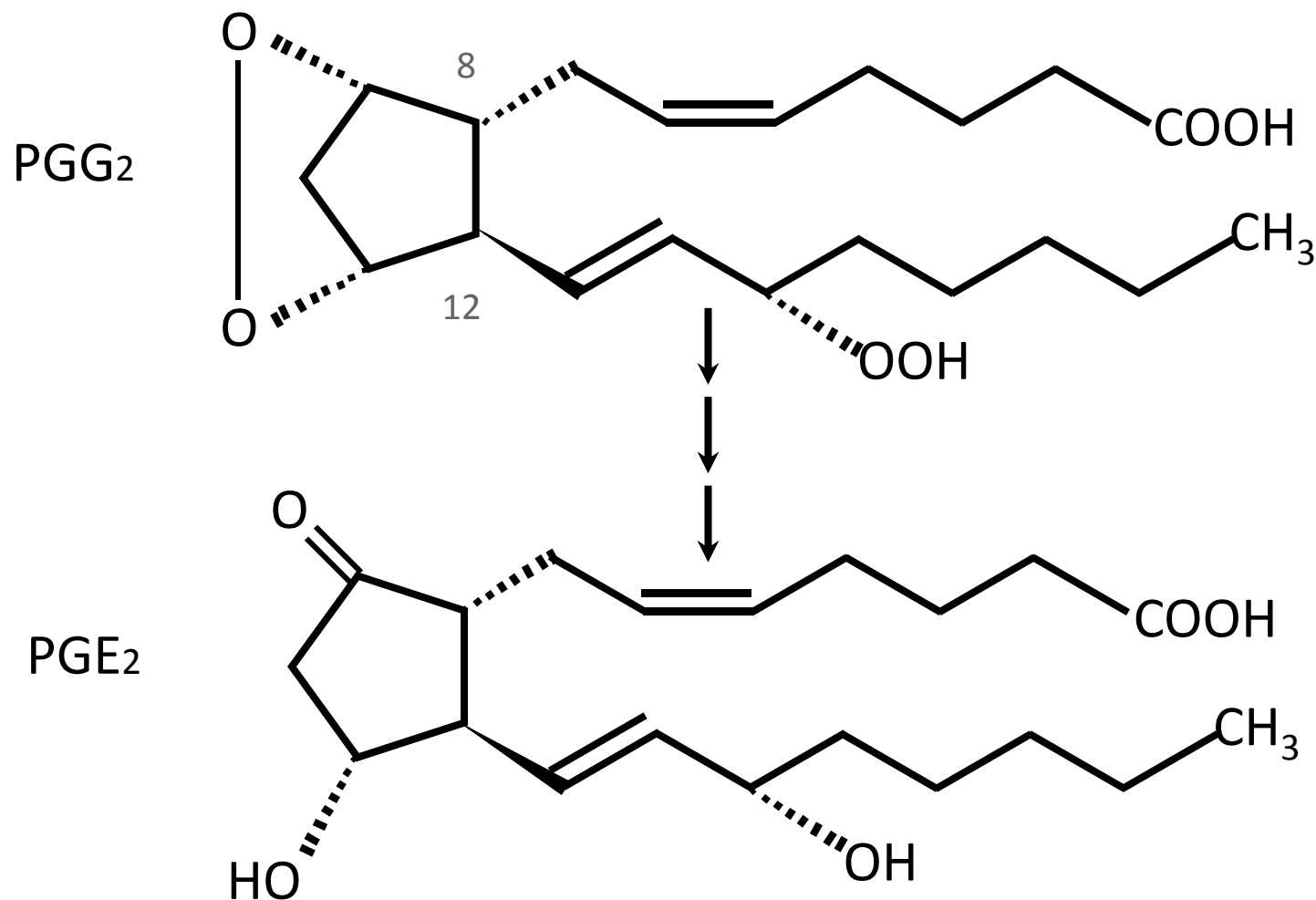
Structure des lipides non membranaires

Les lipides contenant des acides gras : éicosanoïdes

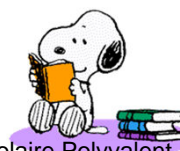


Structure des lipides non membranaires

Les lipides contenant des acides gras : éicosanoïdes



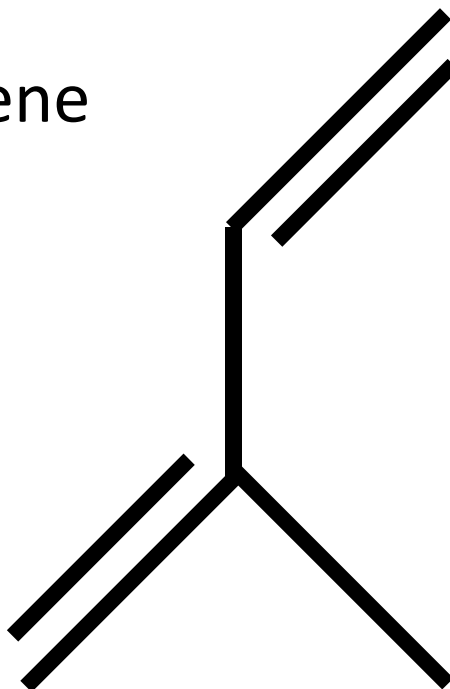
Provoque la fièvre



Structure des lipides non membranaires

Les lipides issus d'unités isoprène

2-méthyl-1,3-butadiène

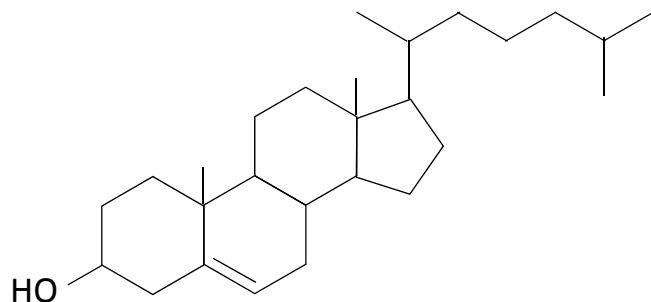


UNITE ISOPRENE : 5 CARBONES

Structure des lipides non membranaires

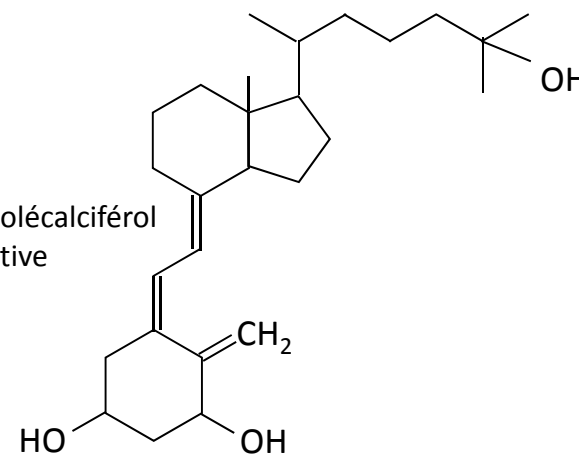
Les lipides issus d'unités isoprène

A partir de ce noyau stéroïde, on peut former des stérols, des hormones ou des vitamines.

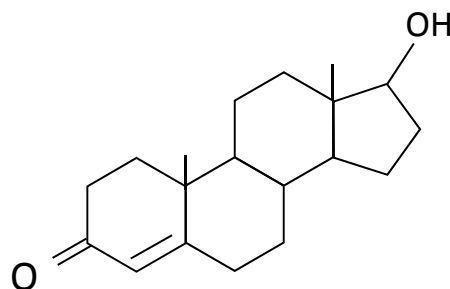


cholestérol

1-25-dihydroxycholécalférol
forme active



vitamine D3

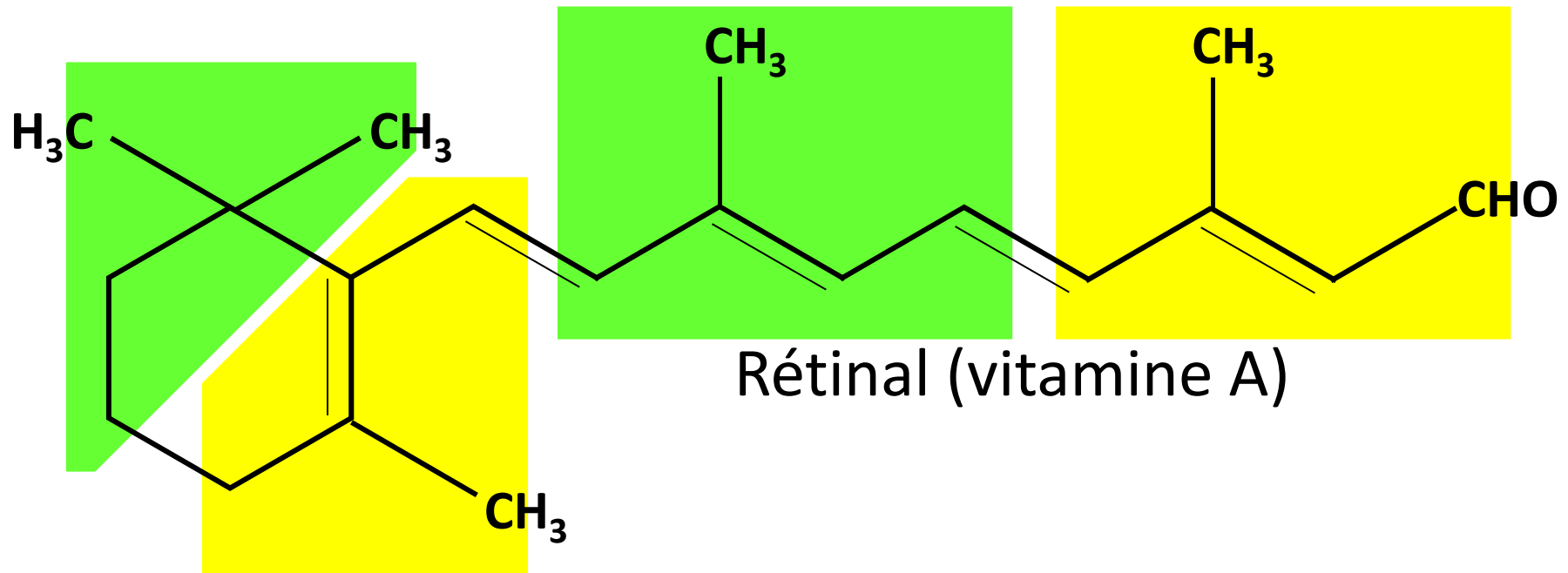


testostérone

Structure des lipides non membranaires

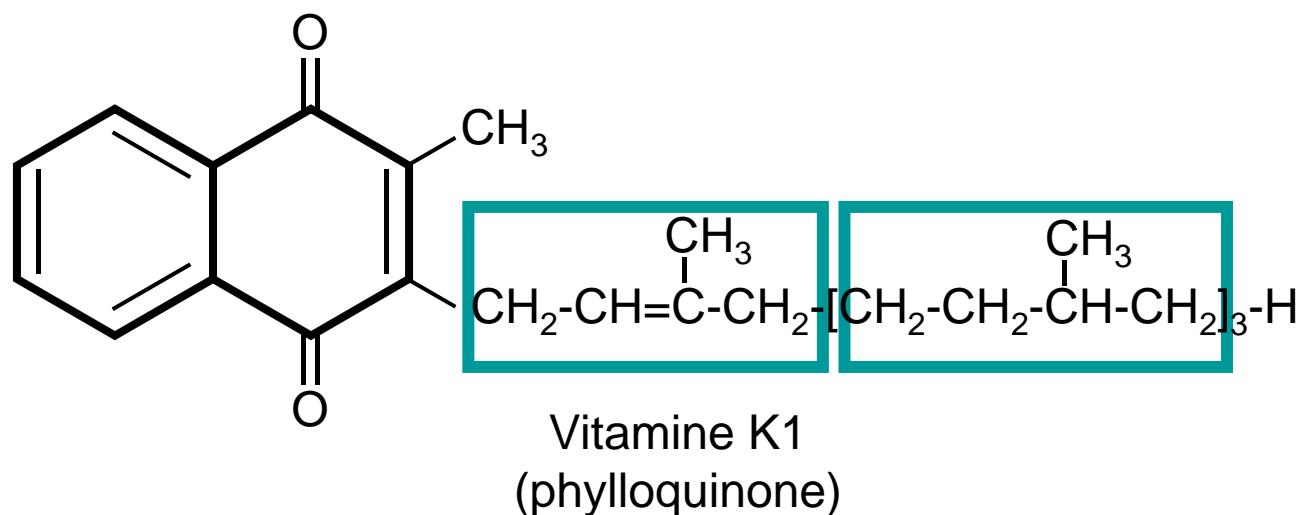
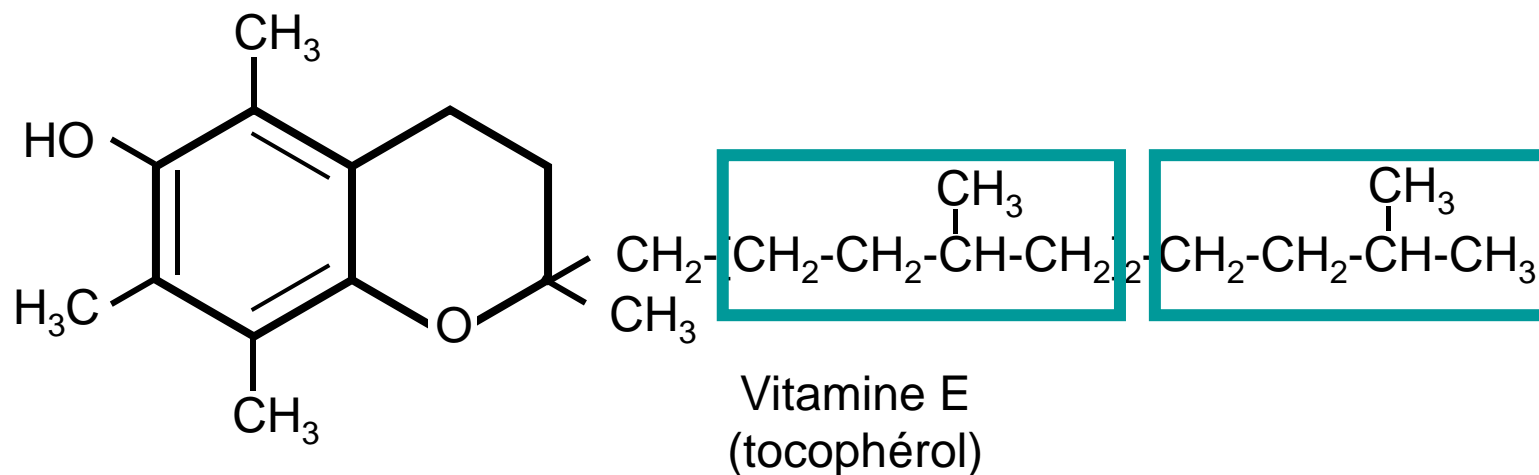
Les lipides issus d'unités isoprène

Vitamines liposolubles



Les lipides issus d'unités isoprène

Vitamines liposolubles



PARTIE ACIDES NUCLEIQUES

Introduction

I- Structure chimique des bases azotées

II- Nucléosides

III- Nucléotides

IV- Structure primaire et spatiale des acides nucléiques

V- Propriétés particulières des acides nucléiques

VI- Structures spatiales des ARN

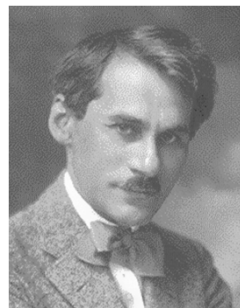
INTRODUCTION

Il existe 2 types d'acides nucléiques (ADN et ARN) tous 2 constitués de molécules simples appelées **nucléotides**.

Les nucléotides :

- sont les briques élémentaires de la transmission de l'information génétique,
- sont impliqués dans le métabolisme (forme di- et tri-phosphorylée),
- jouent un rôle dans la transmission de l'information dans la cellule (AMPc et GMPc).

Nucléotides :



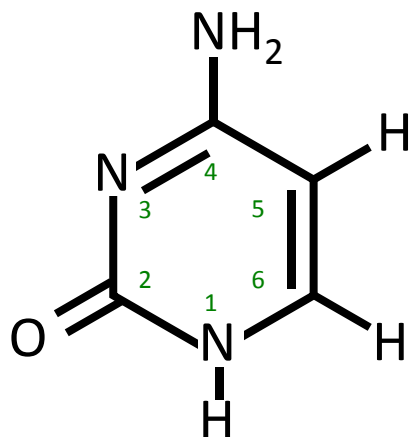
Phoebus Levene
1869-1940

- base azotée

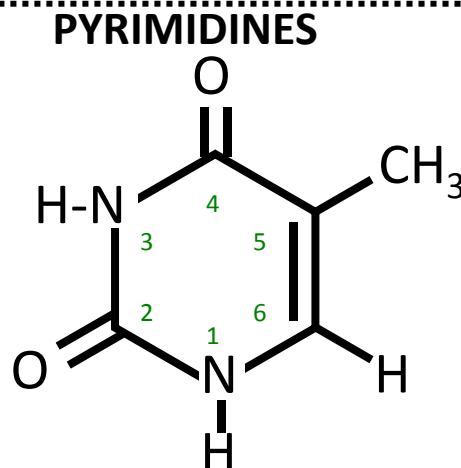
- sucre

- acide phosphorique

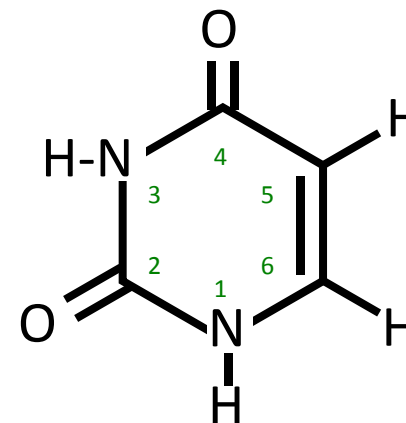
Structure chimique des bases azotées



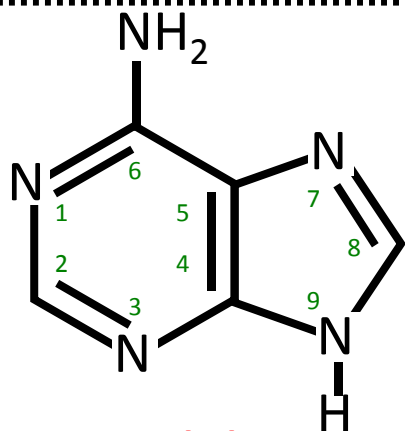
cytosine (C)
 ADN/ARN



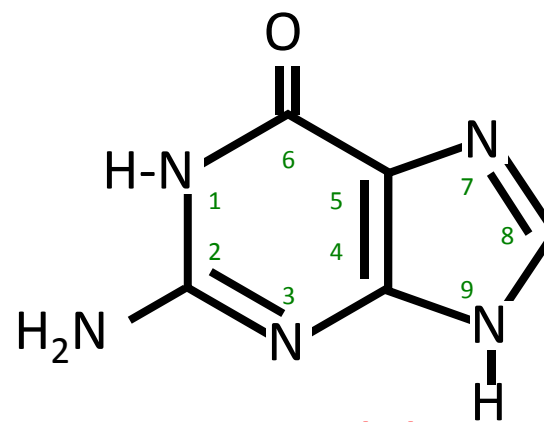
thymine (T)
 ADN



uracile (U)
 ARN



adénine (A)
 ADN/ARN

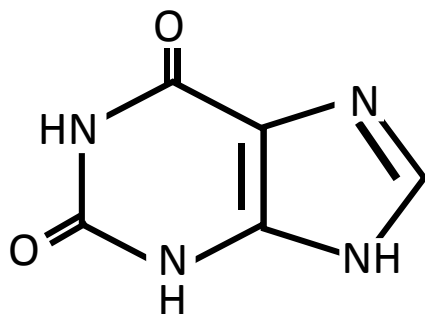


guanine (G)
 ADN/ARN

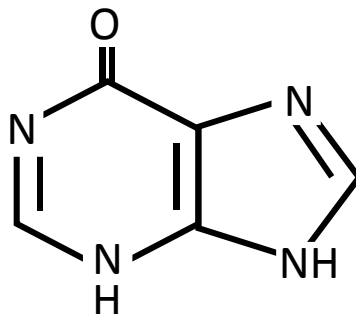


Structure chimique des bases azotées

Dans les cellules, beaucoup d'autres bases existent : xanthine, hypoxanthine, acide urique, caféine...

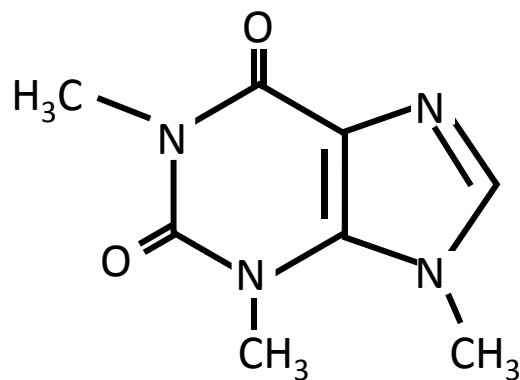


xanthine

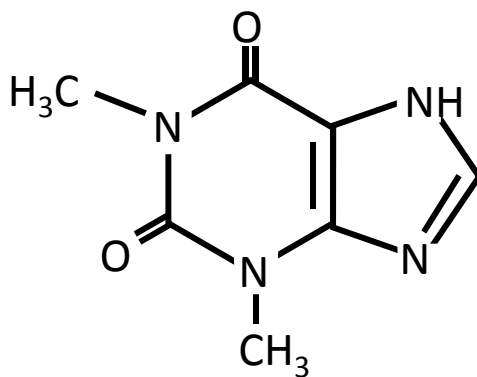


hypoxanthine

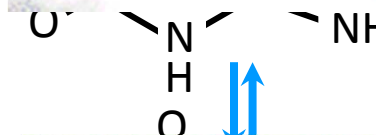
Intermédiaire du métabolisme de l'adénine et de la guanine



caféine



théophylline

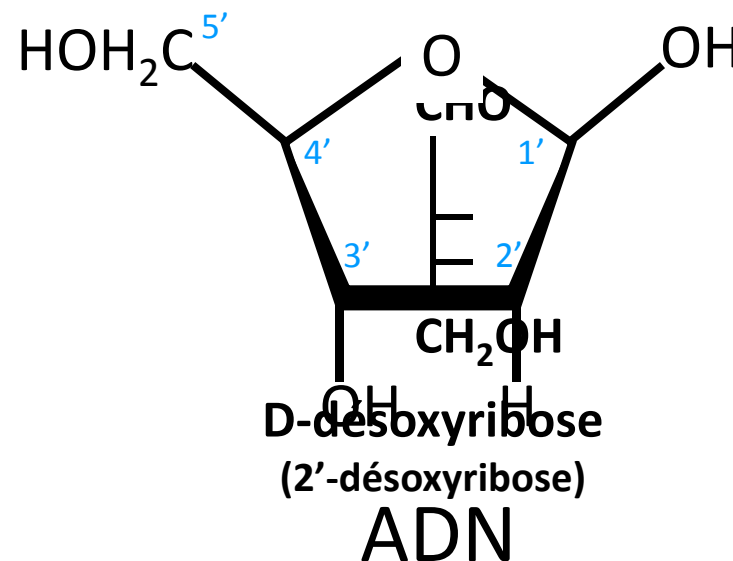
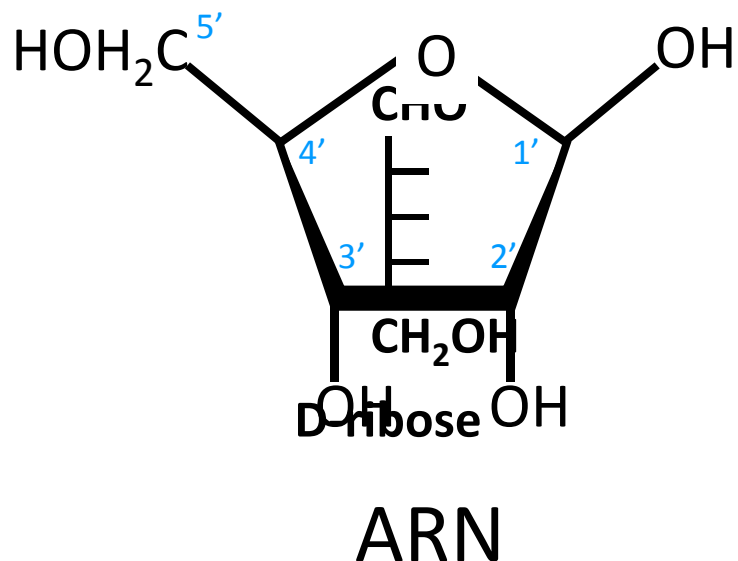


acide urique (goutte)

Nucléosides

Les nucléosides sont des molécules constituées d'une base azotée liée à un ose.

2 sortes de sucres

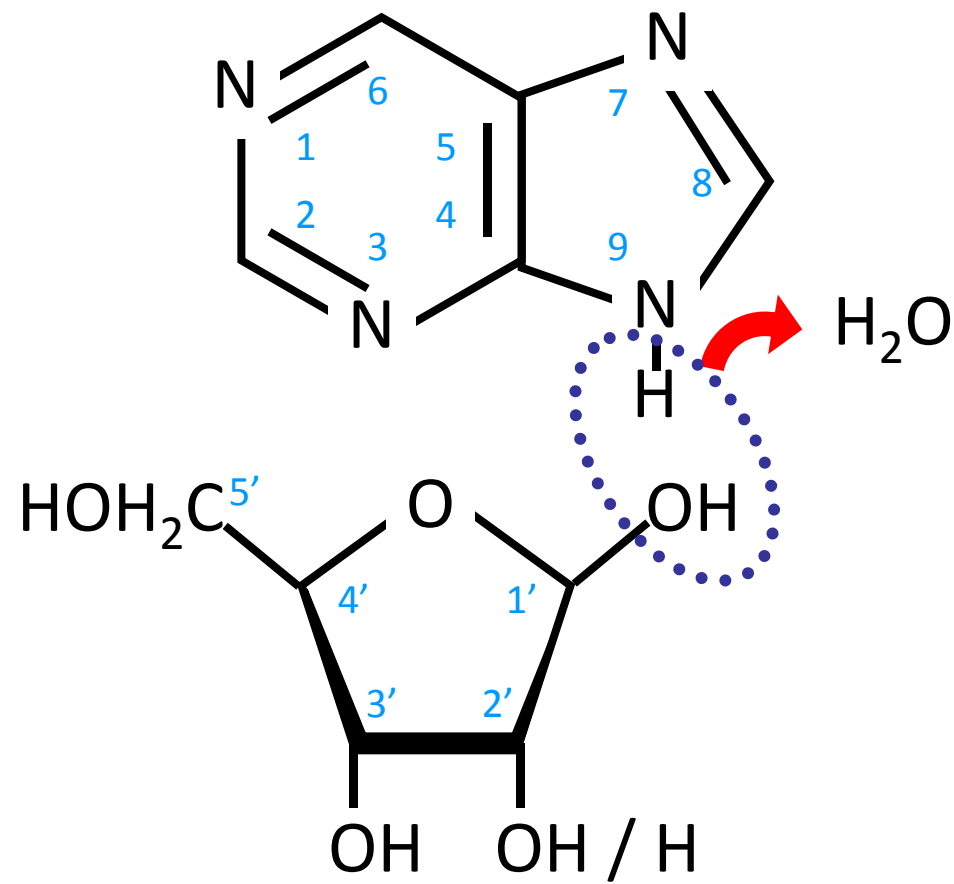
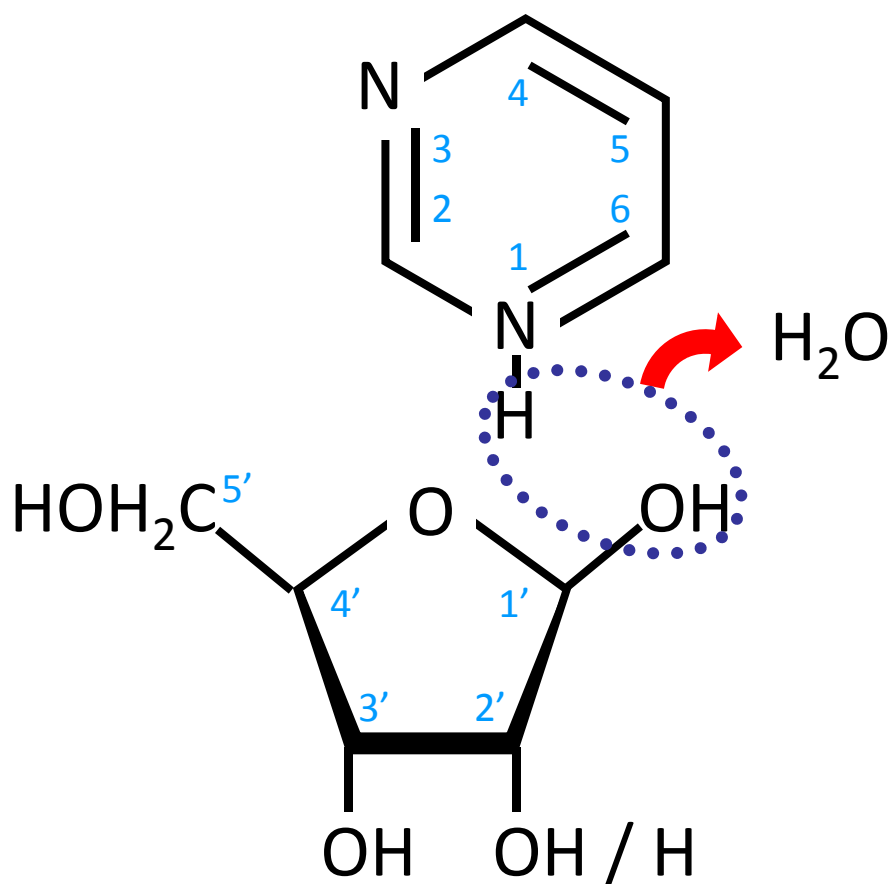


Les sucres sont des pentoses cyclisés sous forme **furanique**.



Nucléosides

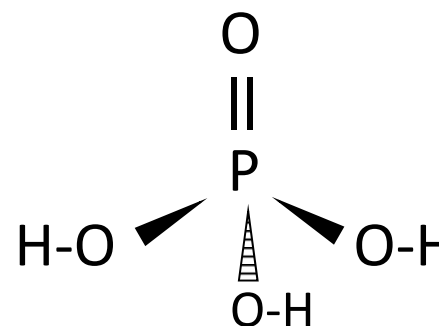
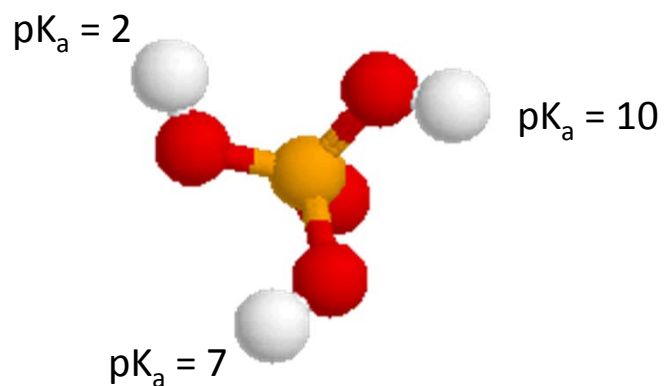
La formation d'un nucléoside s'obtient par liaison carbone-azote : **liaison N-glycosidique**



Nucléotides

Un nucléotide est un nucléoside phosphorylé.

acide phosphorique : H_3PO_4

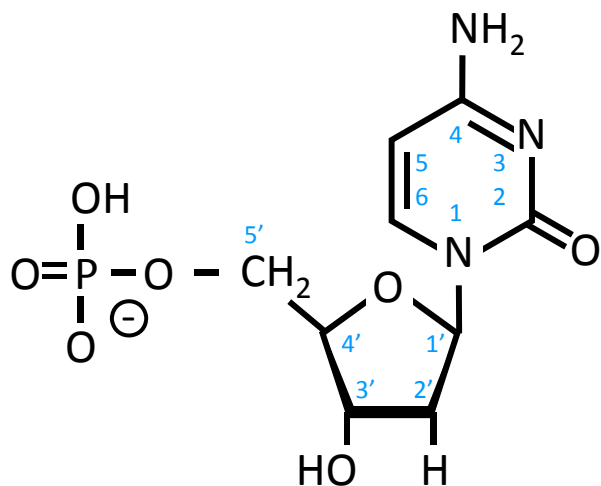


Les 3 fonctions acides ont des valeurs de pK_a très différentes.

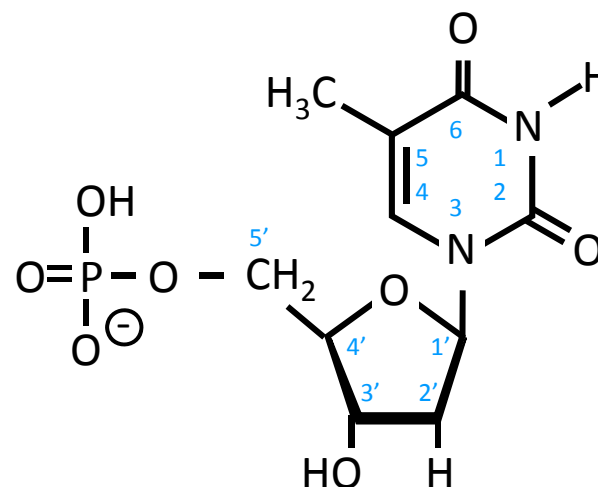
Nucléotides

Un nucléotide est un nucléoside phosphorylé.

nucléotides pyrimidiques



désoxycytosine-5'-monophosphate
(dCMP)



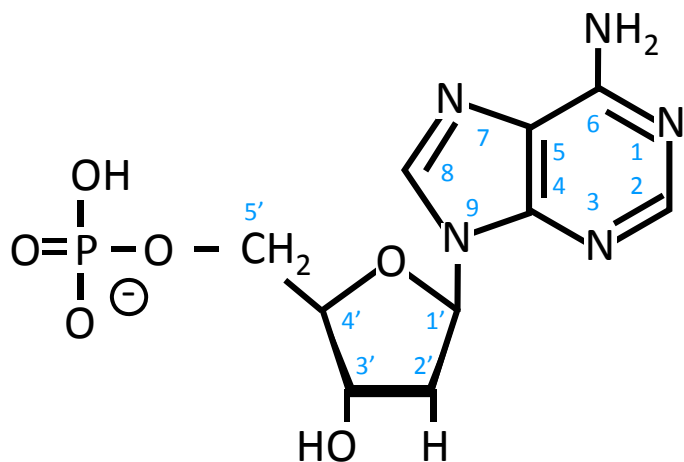
désoxythymidine-5'-monophosphate
(dTMP)



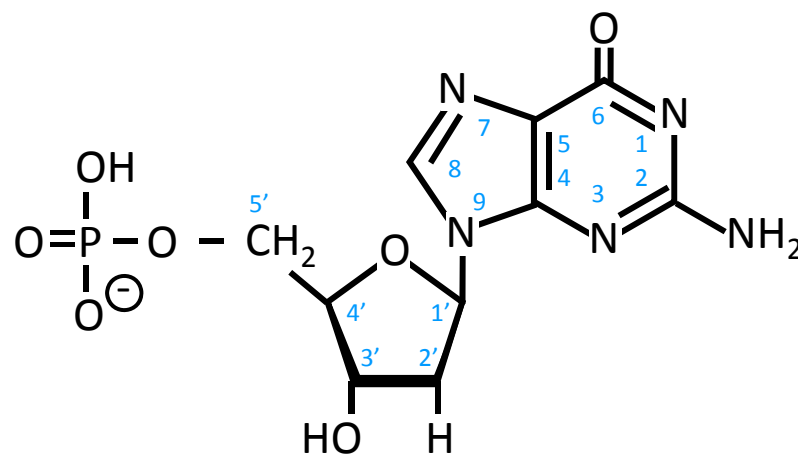
Nucléotides

Un nucléotide est un nucléoside phosphorylé.

nucléotides puriques



désoxyadénosine-5'-monophosphate
(dAMP)



désoxyguanosine-5'-monophosphate
(dGMP)

Nucléotides

NOMENCLATURE

type de base	base azotée	nucléoside	nucléotide
purine	adénine (ADN/ARN)	adénosine	adénylate
purine	guanine (ADN/ARN)	guanosine	guanylate
pyrimidine	thymine (ADN)	thymidine	thymidylate
pyrimidine	uracile (ARN)	uridine	uridylate
pyrimidine	cytosine (ADN/ARN)	cytidine	cytidylate

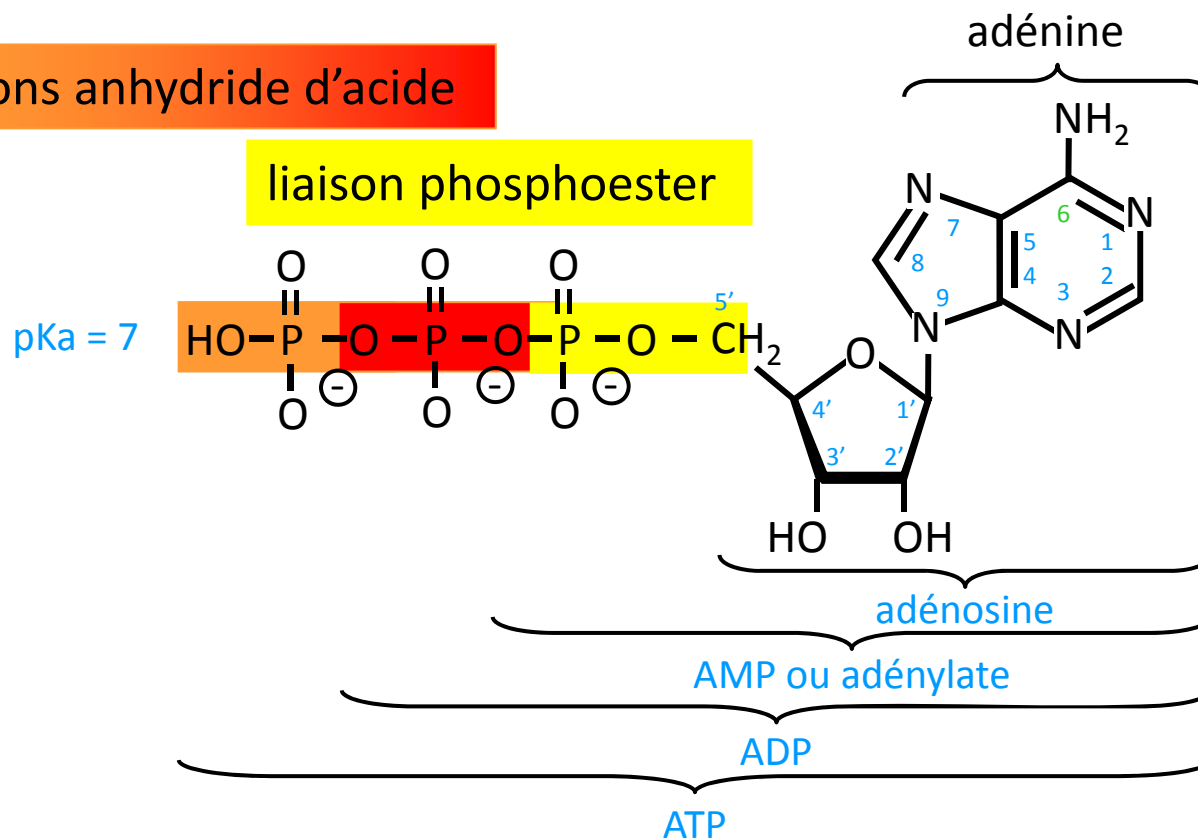
Le préfixe *désoxy-* ou *désoxyribo-* est ajouté aux nucléosides ou nucléotides qui comportent du désoxyribose. Le préfixe *ribo-* est ajouté aux nucléosides ou nucléotides qui comportent du ribose.

Exemple de l'AMP, ADP et ATP

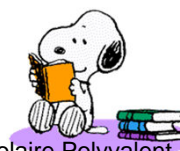
Dans les cellules les nucléosides sont retrouvés sous forme **mono, di- et triphosphates**.

liaisons anhydride d'acide

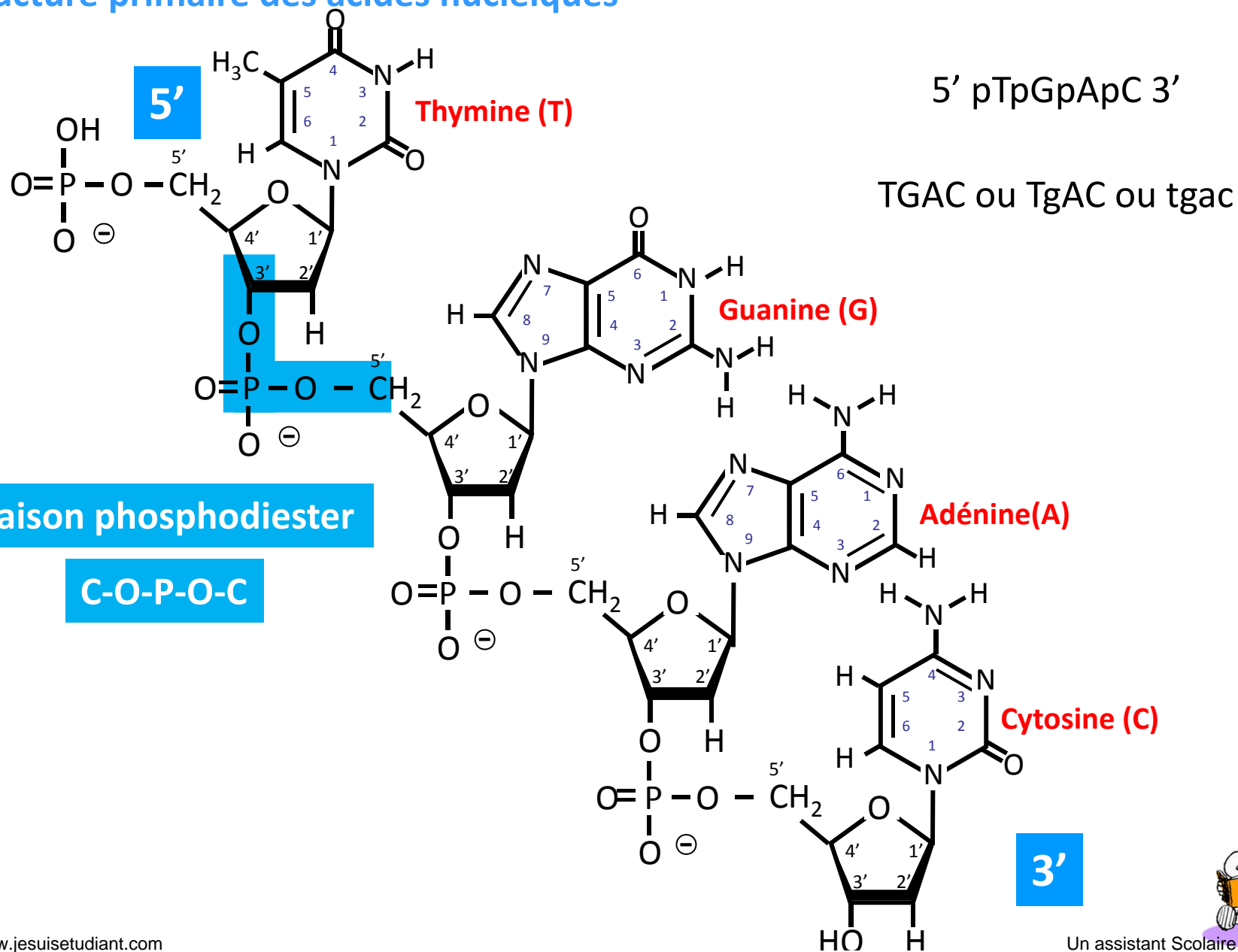
liaison phosphoester



La valeur du pK_a de la 2nd fonction acide du dernier acide phosphorique est de 7 :
 → à pH 7, 50% forme protonée, 50% forme déprotonée.



Structure primaire des acides nucléiques



Structure spatiale des acides nucléiques

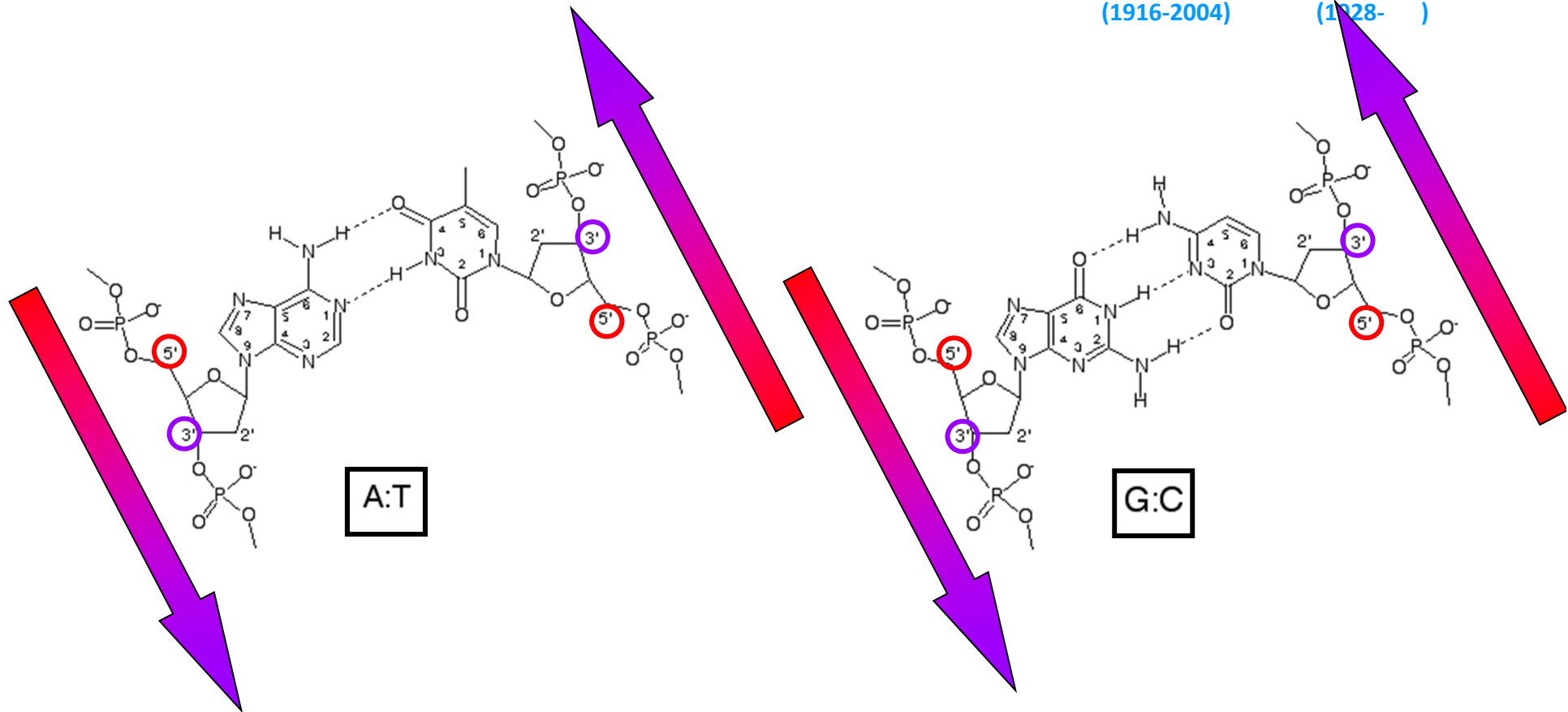
Complémentarité de Watson et Crick



Francis Crick
(1916-2004)

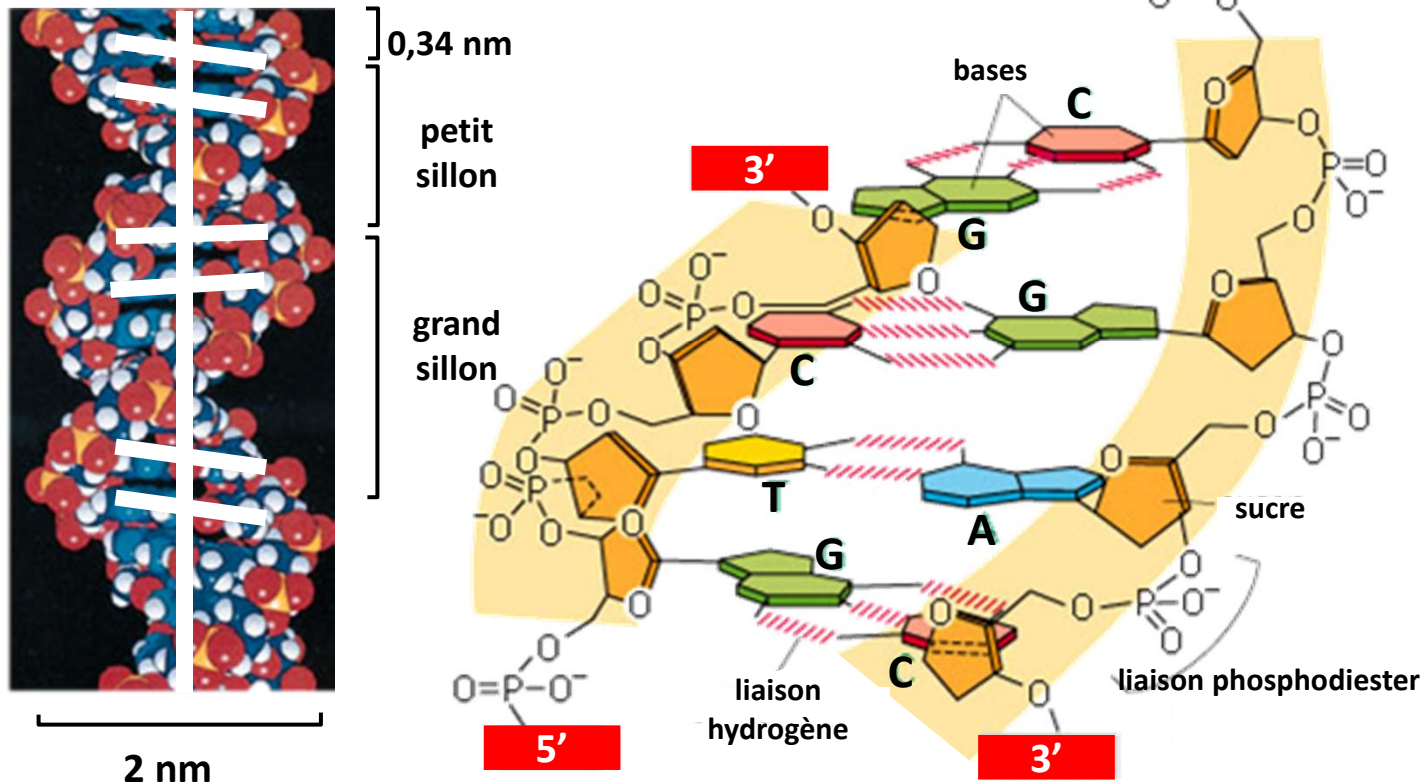


James Watson
(1928-)



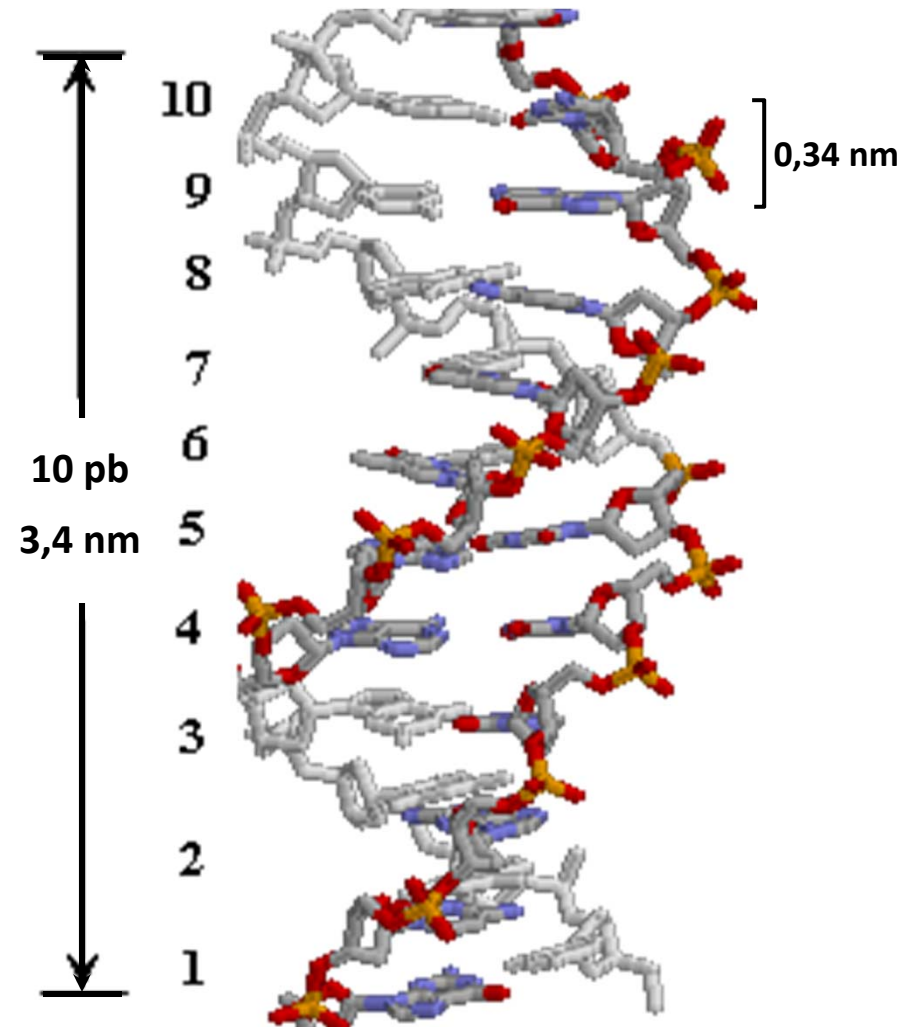
Structure spatiale des acides nucléiques

ADN B

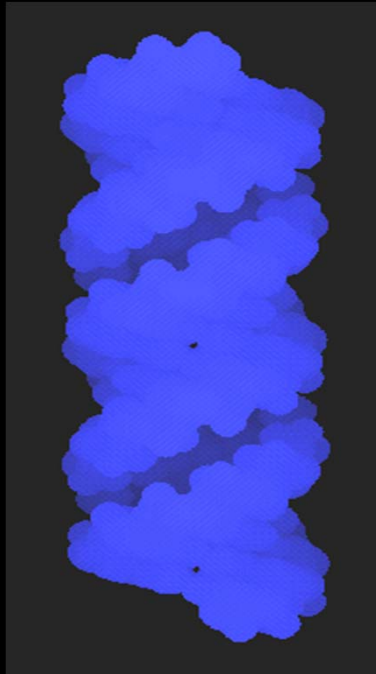


Structure spatiale des acides nucléiques

ADN B



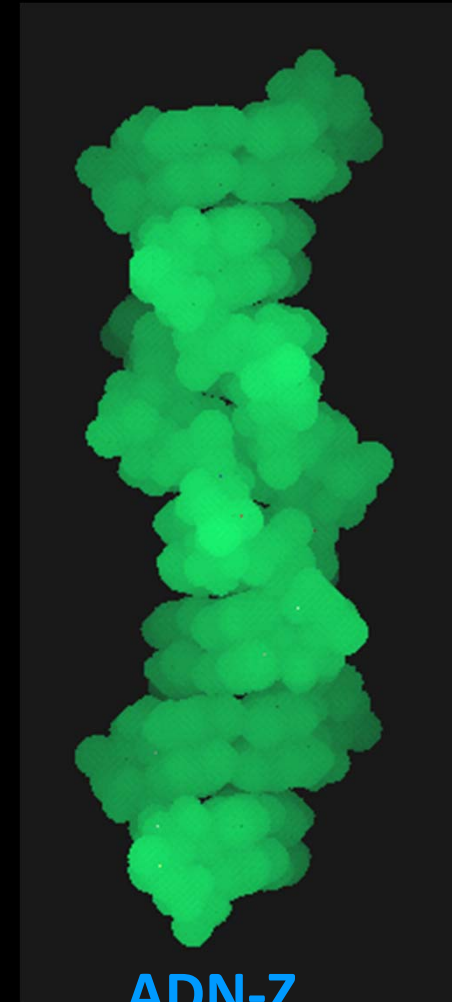
Structure spatiale des acides nucléiques



ADN-A



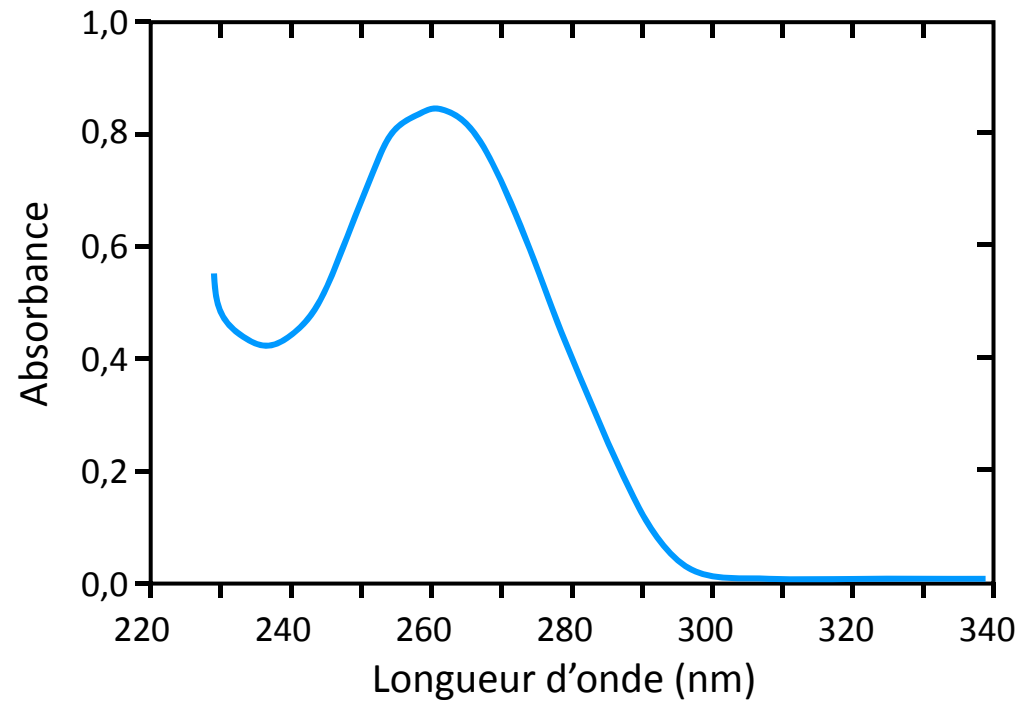
ADN-B



ADN-Z

Propriétés particulières des acides nucléiques

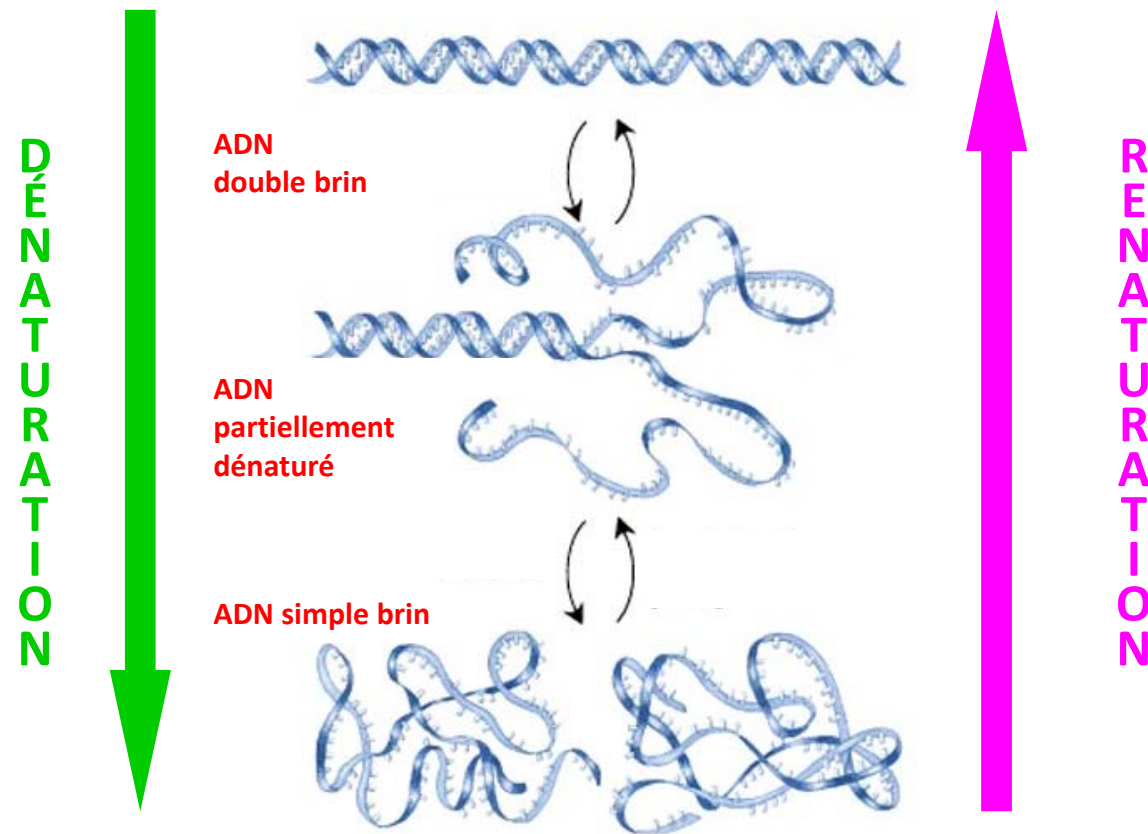
Les bases azotées composant les acides nucléiques absorbent la lumière ultra-violettes.



Utilisation en biologie moléculaire et biotechnologies

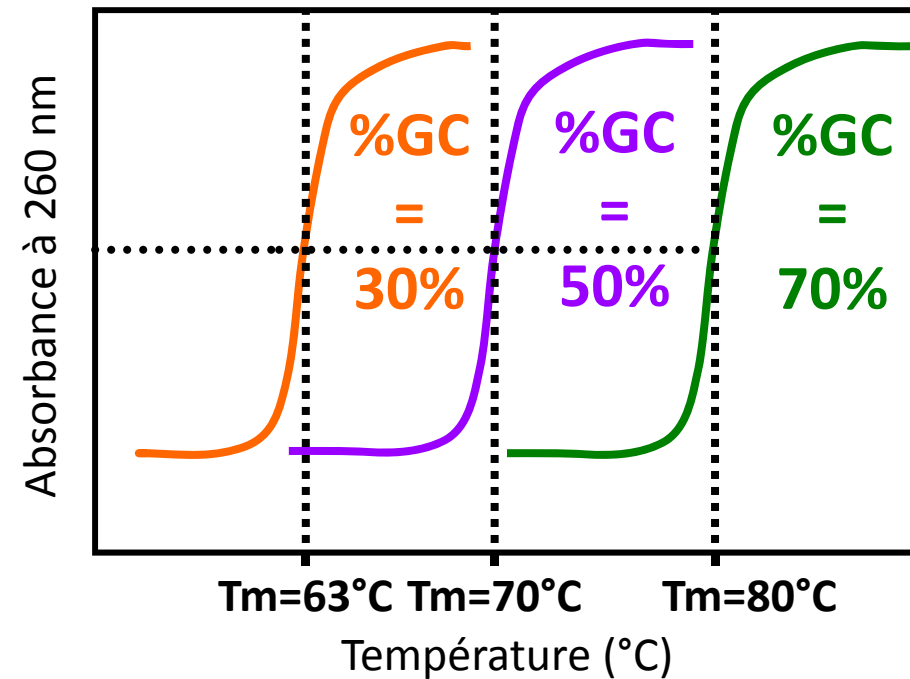
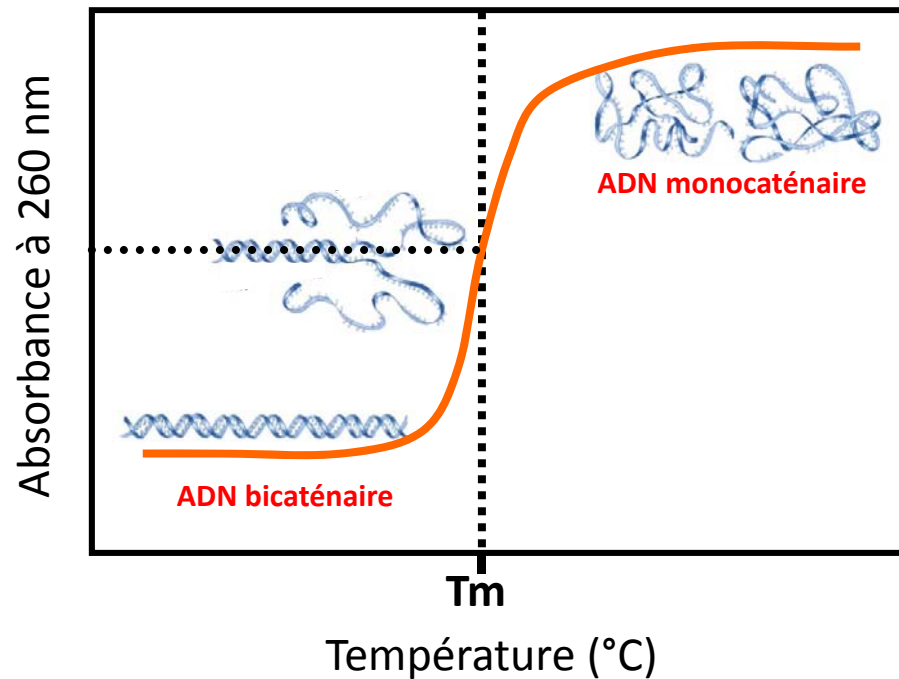
Propriétés particulières des acides nucléiques

Les acides nucléiques sous forme double brin peuvent se dissocier et se réassocier à l'infini.



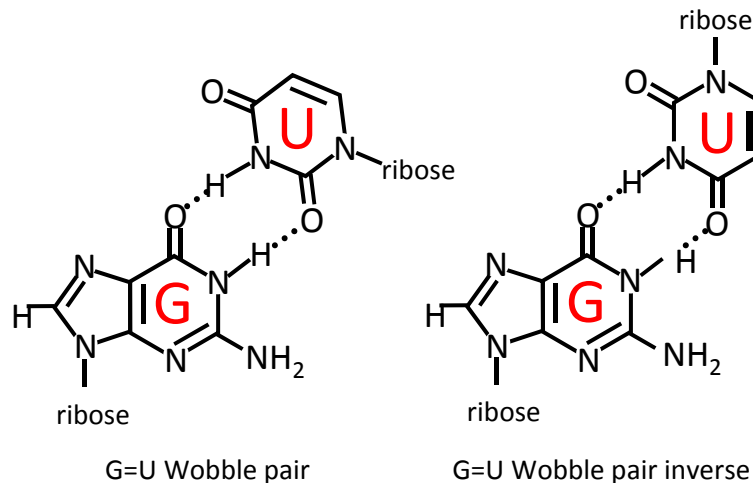
Propriétés particulières des acides nucléiques

La composition en base des acides nucléiques influe sur leurs propriétés d'association.

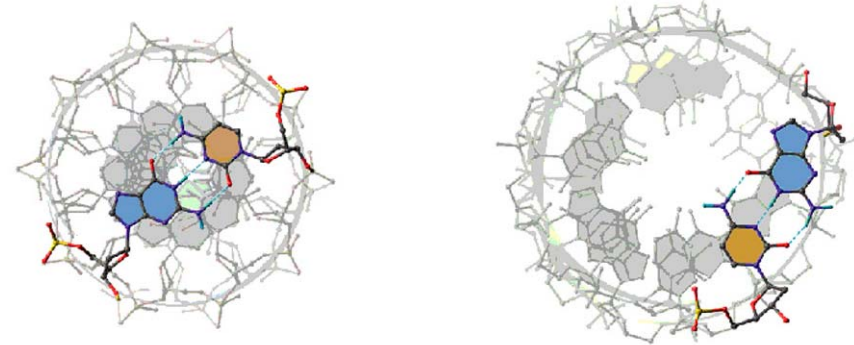


Structure spatiale des ARN

La structure majoritaire des ARN est une **double hélice de type A** avec des appariements classiques de Watson et Crick (A=U et G≡C) mais on retrouve relativement fréquemment des appariements moins conventionnels comme G=U.

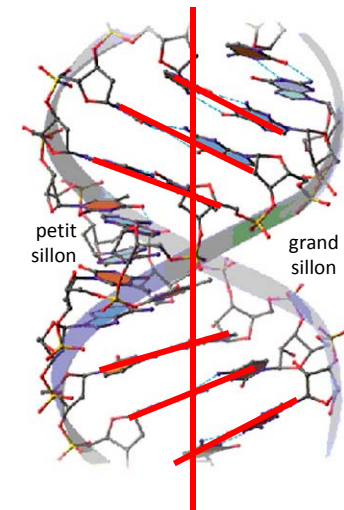
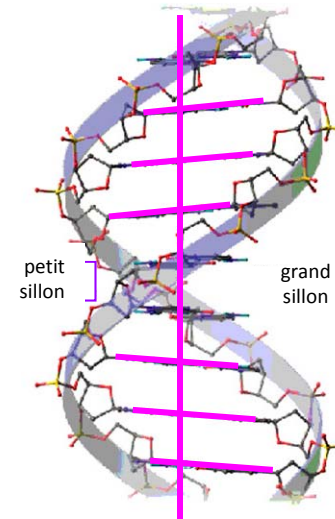


Vues de dessus



Hélice B

Hélice A



Vues de côté

Structure spatiale des ARN

Certaines bases sont aussi modifiées chimiquement et la thymine est également parfois retrouvée dans les ARN.

Des structures 3D complexes sont observées dans les ARN.

